

POLITECHNIKA KRAKOWSKA

Wydział Mechaniczny

PRACA DOKTORSKA

mgr inż. Anna Matuszewska

**Tribologiczna ocena efektywności
środków smarowych przeznaczonych
do stalowych węzłów tarcia**

Promotor:

prof. dr hab. inż. Marian Szczerek

Kraków 2008



SPIS TREŚCI

WYKAZ STOSOWANYCH SKTÓTÓW I SYMBOLI	4
STRESZCZENIE	5
1. WPROWADZENIE	6
2. ANALIZA STANU WIEDZY	8
2.1. Warstwa wierzchnia ciała stałego	8
2.2. Rodzaje zużycia przez tarcie	9
2.2.1. Katastroficzna forma zużycia - zacieranie	11
2.2.2. Ochrona przed zatarciem	15
2.2.3. Badania procesu zacierania	17
2.3. Charakterystyka mechanizmów smarowania	27
2.4. Oddziaływanie środka smarowego z elementami węzła tarcia	29
2.5. Charakterystyka dodatków smarnościowych	32
2.5.1. Modyfikatory tarcia	32
2.5.2. Dodatki przeciwzużyciowe	35
2.5.3. Dodatki przeciwwzatarciowe	38
2.6. Wpływ dodatków smarnościowych na elementy węzła tarcia	44
2.7. Wzajemne oddziaływania pomiędzy dodatkami	46
2.8. Podsumowanie analizy stanu wiedzy	46
3. TEZA I CEL PRACY	48
4. OBIEKTY METODY I BADAŃ	51
4.1. Obiekty badań	51
4.2. Testy tribologiczne	52
4.2.1. Badanie właściwości modelowych kompozycji smarowych w warunkach zacierania	53
4.2.2. Testy tribologiczne w warunkach tarcia mieszanego	55
4.2.3. Biegi badawcze z programowanym obciążeniem	55
4.3. Analiza powierzchniowa śladów tarcia	56
4.3.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa z rentgenowskim mikroanalizatorem z dyspersją energii	57
4.3.2. Mikrospektrofotometria w podczzerwieni z transformacją Fouriera	58
4.3.3. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa	59
4.3.4. Profilografa powierzchni	61
4.4. Statystyczna ocena wyników badań	61
5. OPIS WYNIKÓW BADAŃ	64

5.1. Badanie właściwości przeciwzatarciowych modelowych kompozycji z konwencjonalnymi dodatkami AW/EP	64
5.2. Badanie składu chemicznego warstwy wierzchniej śladów tarcia formowanych w obecności wybranych dodatków AW/EP w warunkach zacierania	81
5.3. Badanie i opis specyfiki przemian zachodzących w warstwie wierzchniej w różnych fazach procesu tarcia	102
5.3.1. Powierzchniowa analiza materiałowa strefy styku	102
5.3.2. Analiza zmian składu materiału w strefie styku w głąb warstwy wierzchniej	119
6. TRIBOLOGICZNE MODELE WARSTWY WIERZCHNIEJ SMAROWANYCH ELEMENTÓW STALOWYCH	149
7. WNIOSKI KOŃCOWE	159
8. LITERATURA	162

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

<i>AW</i>	- przeciwzużyciowe dodatki do środków smarowych
<i>BL</i>	- smarowanie graniczne
<i>d</i>	- średnica śladu tarcia
<i>D1</i>	- wielofunkcyjny pakiet dodatków do przekładni hydrokinetycznych
<i>D2</i>	- dodatek AW/EP oparty na dialkilotiofosforanie cynku
<i>D3</i>	- dodatek EP oparty na siarkowano-fosforowanych związkach organicznych
<i>D4</i>	- dodatek AW/EP oparty na siarkowano-fosforowanych związkach organicznych
<i>D5</i>	- wielofunkcyjny pakiet dodatków, w tym o właściwościach EP, oparty na siarkowano-fosforowanych związkach organicznych
<i>D6</i>	- dodatek EP oparty na siarkowano-chlorowanych związkach organicznych
<i>D7</i>	- dodatek EP oparty na siarkowanych estrach kwasów tłuszczowych
<i>EP</i>	- przeciwzatarciowe dodatki do środków smarowych
<i>EHL</i>	- smarowanie elastohydrodynamiczne
<i>EWV</i>	- eksploatacyjna warstwa wierzchnia
<i>FM</i>	- modyfikatory tarcia
<i>FTIRM</i>	- mikroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
$G_{oz(40)}$	- graniczne obciążenie zużycia
<i>HL</i>	- smarowanie hydrodynamiczne
<i>HSAB</i>	- mechanizm twardych i miękkich kwasów i zasad (z ang. <i>Hard and Soft Acids and Bases mechanism</i>)
M_t	- moment tarcia
<i>ML</i>	- smarowanie mieszane
<i>NIRAM</i>	- mechanizm działania anionorodnika (z ang. <i>Negative-Ion-Radical Action Mechanism</i>)
P_{oz}	- graniczne obciążenia zatarcia
p_{oz}	- graniczny nacisk zatarcia
P_t	- obciążenie zacierające określane w pracy trwałością filmu smarowego
<i>pWW</i>	- poeksploatacyjny stan warstwy wierzchniej
<i>SEM/EDS</i>	- skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizatorem rentgenowskim z dyspersją energii
<i>SO</i>	- siarkowane olefiny
<i>TCP</i>	- fosforan trójkrezyłowy
<i>TWW</i>	- technologiczna warstwa wierzchnia
<i>XPS</i>	- rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa
<i>ZDDP</i>	- dialkilotiofosforan cynku

STRESZCZENIE

Praca dotyczy tribologicznej oceny efektywności środków smarowych przeznaczonych do stalowych węzłów tarcia. Składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwsza z nich obejmuje analizę stanu wiedzy dotyczącej zużywania, zacierania oraz dodatków smarnościowych. Na podstawie tej analizy sformułowano tezę oraz cel pracy. W drugiej części pracy opisano objekty i metody badań, przedstawiono uzyskane z zastosowaniem tych metod wyniki badań oraz wnioski wynikające z ich interpretacji, a także zaproponowano własne modele przemian warstwy wierzchniej.

Celem pracy był sposób oceny wpływu składu środka smarowego na skuteczność smarowania oraz przeciwdziałanie zacieraniu stalowych węzłów tarcia tworzących styk skoncentrowany. W tezie założono, że możliwy jest racjonalny dobór środków smarowych do stalowych węzłów tarcia przez ocenę: trwałości tworzonej przez nie warstwy smarowej oraz trwałości zmodyfikowanej przez te smary warstwy wierzchniej, dokonywaną na podstawie przebiegu oporów tarcia w jednym cyklu badawczym, przy narastającym obciążeniu węzła tarcia z elementami testowymi tworzącymi styk skoncentrowany.

Obiektem badań były modelowe kompozycje smarowe, złożone z mineralnego oleju bazowego i konwencjonalnych dodatków smarnych typu AW/EP. Do badania oddziaływań pomiędzy tymi kompozycjami a stalą wykorzystano, powszechnie stosowany na świecie, aparat czterokulowy w wersji zmodyfikowanej w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym w Radomiu. Pozwala on na liniowy przyrost obciążenia węzła testowego i rejestr oporów ruchu podczas testu. W związanej z tym aparatem metodzie badawczej (w odróżnieniu od metody klasycznej), po osiągnięciu P_1 (przerwaniu ciągłości filmu smarowego) bieg jest kontynuowany w warunkach zacierania, tzn. przy braku oleju pomiędzy trącymi się elementami. Po przeprowadzonych testach tribologicznych gruntownym badaniom instrumentalnym poddano obszar tarcia elementów stalowych.

O ochronie węzła w warunkach tarcia decyduje trwałość zarówno filmu smarowego, jak i zmodyfikowanej składnikami oleju warstwy wierzchniej. Badania własne wykazały, że modyfikacja ta rozpoczyna się jeszcze przed przerwaniem ciągłości warstwy smarowej. Dopiero uwzględnienie obu tych właściwości (tj. trwałości filmu smarowego i trwałości warstwy wierzchniej) daje obraz skuteczności tribologicznych oddziaływań oleju. Dobieranie składu oleju smarowego pod kątem poprawy tylko jednej z tych właściwości może niekorzystnie wpływać na drugą.

W wyniku przeprowadzonych prac stwierdzono, że stosownie do selekcji smarów, jako kryterium właściwości przeciwzatarciowych, normatywnego parametru o nazwie *obciążenie zacierające* (P_1), który określa obciążenie powodujące przerwanie filmu smarowego, nie gwarantuje uzyskania, wbrew tej normatywnej nazwie, warunków smarowania zabezpieczających węzeł tarcia przed zacieraniem.

Uzyskane wyniki własnych badań tribologicznych oraz analiz instrumentalnych śladów tarcia umożliwiły zbudowanie modeli teoretycznych, ujmujących stwierdzone doświadczalnie zjawiska i procesy, związane z wzajemnym oddziaływaniem środków smarowych i smarowanych elementów.

Na tej podstawie stwierdzono, że możliwa jest poprawa właściwości tribologicznych węzłów tarcia przez taki dobór środków smarowych, który umożliwia zarówno zwiększenie trwałości warstwy smarowej, jak i odporności elementów tworzących węzeł tarcia na zacieranie. Dobór taki jest możliwy z wykorzystaniem metody opartej na pomiarze momentu tarcia przy wzrastającym obciążeniu (wzrastającej mocy tarcia) elementów tworzących smarowany styk skoncentrowany, która może być realizowana za pomocą zmodyfikowanego aparatu czterokulowego.

Zrealizowane badania oraz ich wyniki potwierdziły prawidłowość postawionej tezy i umożliwiły osiągnięcie założonego celu pracy, a także pozwoliły zaproponować kierunki dalszych badań.

1. WPROWADZENIE

W dziedzinie budowy i eksploatacji maszyn wciąż istotnym zagadnieniem jest poprawa właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych węzłów kinematycznych. Rozwój techniki powoduje między innymi wzrost wymuszeń, jakim podlegają elementy węzła, co zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia uszkodzeń.

Przeciwdziałanie procesom zużywania i zacierania prowadzone jest na drodze doboru materiałów konstrukcyjnych, obróbki powierzchniowej oraz doboru składu środka smarowego. Mimo znaczących osiągnięć w dziedzinie nowych materiałów i obróbki powierzchniowej wciąż ważny pozostaje właściwy dobór medium smarowego oraz metod badania jego właściwości tribologicznych.

W skład kompozycji smarowej wchodzi olej oraz pakiet dodatków uszlachetniających. Wiedza o działaniu pojedynczego dodatku nie daje informacji o działaniu oleju, gdyż dodatki zastosowane razem często dają inne właściwości, niż to wynika z zsumowania ich efektów indywidualnych. Mogą one być obojętne względem siebie lub wzmacniać bądź osłabiać swoje działanie. Również nie bez znaczenia jest baza olejowa, w odniesieniu do której jeszcze do niedawna sądzono, że nie reaguje ona chemicznie z warstwą wierzchnią w strefie tarcia. W ostatnich latach wykazano, że wchodzące w jej skład węglowodory także ulegają przemianom tribochemicznym i biorą udział w tworzeniu filmu smarowego w strefie styku.

Właściwości filmu smarowego oraz trwałość i odtwarzalność modyfikującej się w warunkach tarcia warstwy wierzchniej odgrywają istotną rolę w systemie tribologicznym. Ich zadaniem jest między innymi redukcja zużycia i zapobieganie zacieraniu poprzez rozdzielanie współpracujących tarciowo elementów oraz tworzenie warstewek podatniejszych na ścinanie w warunkach eksploatacji. Właściwości filmu smarowego oraz modyfikującej się warstwy wierzchniej są zależne od składu środka smarowego, a szczególności dodatków smarnościowych. Przez ich właściwy dobór można wpływać na charakteryzujące je parametry poprawiając je lub pogarszając. Dlatego istotne jest poznanie, czy możliwe jest jednoczesne zwiększenie trwałości filmu smarowego i poprawienie odporności warstwy wierzchniej na zacieranie.

Efektywność działania środków smarowych ocenia się między innymi na podstawie trwałości filmu smarowego, jaki tworzą na warstwie wierzchniej elementu roboczego, oraz ich działaniu w warunkach zacierania. Najczęściej badania przepro-

wadza się za pomocą aparatu czterokulowego. Ocena tej efektywności wymaga przeprowadzenia kilku niezależnych testów. Zmniejsza to dokładność porównywania różnych środków smarowych, gdyż początkowe warunki przy ocenie właściwości przeciwzatarciowych są różne. Z tych powodów dotychczas nie ustalono, czy istnieje zależność pomiędzy trwałością filmu smarowego a odpornością warstwy wierzchniej na zacieranie. W niniejszej pracy szczególnie skoncentrowano się na ocenie efektywności środków smarowych przeznaczonych do stalowych węzłów tarcia: ich wpływu zarówno na trwałość filmu smarowego, jak i odporność warstwy wierzchniej na zacieranie. Postanowiono też rozpoznać przemiany, jakie zachodzą w warstwie wierzchniej elementów w strefie styku pod wpływem środka smarowego.

Funkcjonujące w literaturze modele warstwy granicznej i warstwy wierzchniej kształtującej się podczas eksploatacji nie są ze sobą powiązane. Umożliwiły to uzyskane wyniki badań, które posłużyły do zaproponowania modeli przemian warstwy wierzchniej z udziałem środka smarowego i jej destrukcji podczas tarcia.

2. ANALIZA STANU WIEDZY

2.1. Warstwa wierzchnia ciała stałego

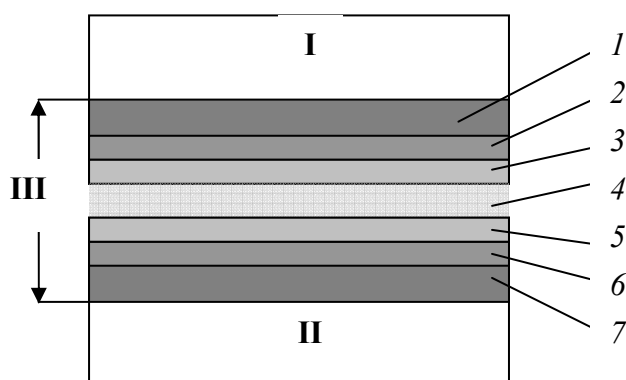
Ze względu na nieskompensowaną część sił cząstek powierzchniowych [1], czysta atomowo warstwa wierzchnia ciała stałego jest bardzo aktywna, zarówno fizycznie jak i chemicznie. Prowadzi to do przyłączania substancji znajdujących się w jej pobliżu. Proces ten może przebiegać samorzutnie w wyniku przyłączania substancji przypadkowych, lub sztucznie podczas celowej ingerencji. Zmieniona w ten sposób warstwa wierzchnia ma inne właściwości niż warstwa wierzchnia wyjściowa. Może ona stanowić nową fazę lub fazy różniące się pod względem energetycznym od podłoża. Fazy te mogą zawierać dodatkowe składniki, bądź mieć zupełnie odmienny skład niż materiał rdzenia. Dlatego też podczas wytwarzania elementów z metalu czy stopów, na skutek różnorodnych oddziaływań, warstwa wierzchnia tych elementów zmienia się pod względem fizycznym, chemicznym i strukturalnym. Powstała w ten sposób warstwa różni się od rdzenia przedmiotu i nazywana jest warstwą wierzchnią [2].

Właściwości warstwy wierzchniej elementów metalowych, nabyte w procesach technologicznych, ulegają dalszej zmianie podczas eksploatacji. Rozważając zmiany warstwy wierzchniej zachodzące w węzle tarcia, należy węzeł traktować jako pewien *system tribologiczny*. System ten złożony jest z kilku elementów: pary trącej, środka smarowego i otoczenia. Stan początkowy systemu tribologicznego ulega zmianie pod wpływem wymuszeń podczas procesu tarcia [3], gdyż zgodnie z regułą przekory Le Chateliera, jeżeli układ znajdujący się w stanie równowagi zostanie poddany działaniu czynnika zewnętrznego, to w układzie zajdą takie zmiany, które zmniejszą wpływ tego czynnika [4]. Przemianę technologicznej warstwy wierzchniej w *eksploatacyjną warstwę wierzchnią* (EWW) określili T. Burakowski i R. Marczak [3, 5] następująco:

$$TWW \xrightarrow[\text{środki_smarowe, dodatki, atmosfera}]{p, v, T} EWW$$

Według R. Marcza [6, 7] eksploatacyjna warstwa wierzchnia powstaje w procesie docierania z udziałem środka smarowego. Proces ten dzieli się na dwa procesy prostsze, przy czym zachodzące równocześnie:

- wzajemne dopasowywanie się współpracujących elementów, poprzez ścieranie i plastyczne odkształcanie występów nierówności;
- powstawanie na elementach roboczych węzła warstw tlenków lub innych związków metali (np., siarczków, chlorków), monomolekularnej warstwy związków chemisorbowanych oraz polimolekularnej warstwy związków adsorbowanych. Te warstwy związków chemicznych oraz środek smarowy wchodzi w skład tzw. „ciała” pośredniczącego w makroskopowym modelu pary trącej – **rys. 2.1.1.**



Rysunek 2.1.1. Makroskopowy model pary trącej [6]: I, II – materiały konstrukcyjne, III – „ciało” pośredniczące: 1, 7 – strefa związków chemicznych (np. tlenków), 2, 6 – monomolekularna strefa związków chemisorbowanych, 3, 5 – wielomolekularna strefa sorbowana fizycznie, 4 – strefa dynamiczna (olej).

Ze względu na to, że proces eksploatacji warstwy wierzchniej nie jest procesem ciągłym, lecz przebiega w wielu i różnych przedziałach czasowych, J. Kaczmarek i B. Wojciechowicz [8] wyróżniają dwa stany eksploatacyjne warstwy wierzchniej. Pierwszy z nich to stan warstwy w toku procesu eksploatacji, będący funkcją czasu i warunków pracy w poszczególnych przedziałach czasowych. Drugi to stan warstwy poeksploatacyjnej na końcu każdego przedziału czasowego, który jest jednocześnie stanem początkowym dla następnego etapu użytkowania. Stan ten nazywany jest przez J. Kaczmarka i B. Wojciechowicza *poeksploatacyjnym stanem warstwy wierzchniej* (pWW).

2.2. Rodzaje zużycia przez tarcie

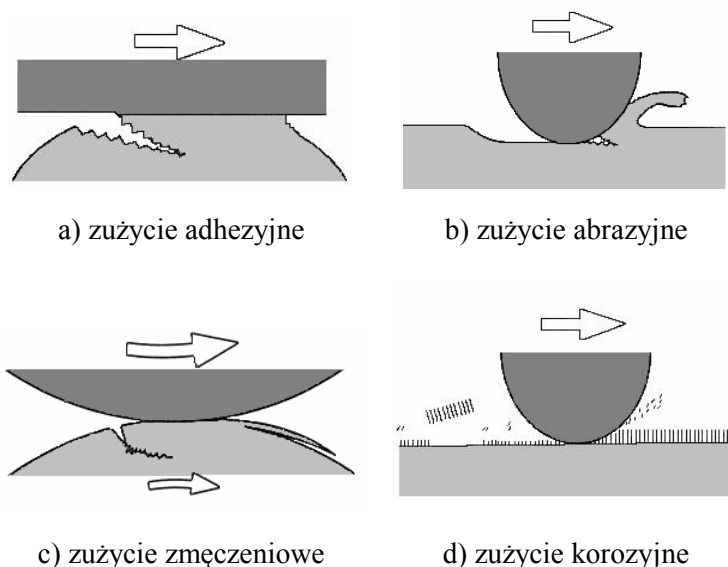
O eksploatacyjnej trwałości elementów maszyn i urządzeń decyduje warstwa wierzchnia [9]. W trakcie eksploatacji węzeł tarcia traci swoje właściwości użytkowe

na skutek fizycznych i chemicznych zmian warstwy wierzchniej. Zmiany te wywołane są tarciem, które to prowadzi do zużywania, a w ekstremalnych warunkach do zacierania wężła [3].

W zależności od przyczyn zużycia i skutków nimi spowodowanych, w literaturze wyróżnia się wiele klasyfikacji tego procesu. A. Lansdown [10] podaje, że w praktyce najbardziej rozpowszechnione jest zużycie na skutek adhezji bądź abrazyj. Jednoznaczna klasyfikacja procesów zużywania jest trudna ze względu na złożony charakter zjawisk zachodzących w węźle tarcia. Najczęściej kilka rodzajów zużywania zachodzi jednocześnie, przy czym jedna z form jest wiodącą i służy jako kryterium podziału. Różne podejście badaczy do tego zagadnienia powoduje, że różne są klasyfikacje procesów niszczenia, od bardzo ogólnych po bardziej rozbudowane. T. Kałdoński [11] dzieli procesy tribologicznego niszczenia warstwy wierzchniej na doraźne i przygotowane. Potem dokonuje bardziej szczegółowego podziału w obu grupach. Procesy przygotowane dzieli na zmęczenie tarciove (powstawanie pęknięć, propagacja pęknięć, powstawanie ubytków) oraz powstawanie i niszczenie połączeń tarciowych (adhezja, zgrzanie, zespawanie). Do procesów doraźnych zalicza zaś m.in. bruzdowanie, rysowanie, mikroskrawanie, polerowanie itp. I.W. Kragielski [za 11] wymienia pięć rodzajów zużycia: odkształcenie sprężyste, odkształcenie plastyczne, mikroskrawanie, ścinanie adhezyjne, odrywanie kohezyjne. M. Hebda i A. Wachal [12] wymieniają już osiem form zużycia. Z kolei M. Szczerek [13] dzieli zużycie tribologiczne nie ze względu na formę, lecz na sposób przejawiania się i detekcji. Wymienia trzy kategorie:

- *zużywanie kategorii A* – postępujące w sposób ciągły, jawny i bez silnego dodatniego sprzężenia zwrotnego, nie powodujące skutków katastrofalnych, którego cechą charakterystyczną jest ciągle tworzenie cząstek zużycia (zużycie ściernie, adhezyjne, erozyjne);
- *zużywanie kategorii B* – postępujące w sposób ciągły i niejawny, będące skutkiem akumulacji energii w warstwie wierzchniej, która po przekroczeniu pewnego poziomu (zależnego od danego systemu tribologicznego) prowadzi do wykruszeń (zużycie zmęczeniowe – pitting spalling, zużycie kawitacyjne);
- *zużywanie kategorii C* – katastroficzne z silnym sprzężeniem zwrotnym (zacieranie).

Najbardziej rozpowszechniony jest jednak podział wprowadzony przez J.T. Burwella [za 14] na cztery podstawowe typy zużycia: adhezyjne, abrazyjne, zmęczeniowe i korozyjne. Modele tych rodzajów zużycia przedstawiono na rys. 2.2.1.



Rysunek 2.2.1. Modele podstawowych rodzajów zużycia [14]

Każdy z rodzajów zużycia, niezależnie od jego kategorii czy typu, prowadzi do utraty właściwości użytkowych węzła tarcia. Najpoważniejszą formą zużycia i powodującą najpoważniejsze skutki, łącznie z wyłączeniem węzła z eksploatacji, jest zacieranie [15].

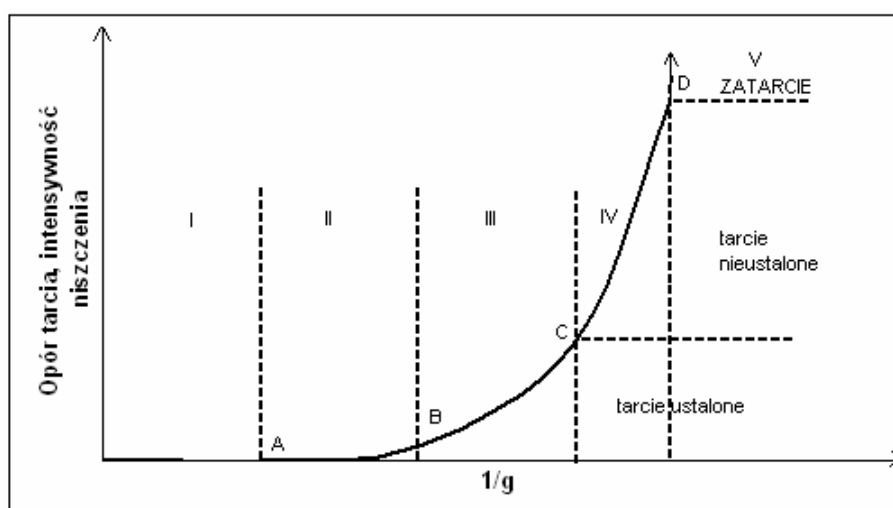
2.2.1. Katastroficzna forma zużycia - zacieranie

Mimo licznych badań, istota procesu zacierania nie została jednoznacznie wyjaśniona. Istnieje wiele teorii i modeli interpretacyjnych ten proces. Monograficznych ujęć stanu wiedzy na ten temat dokonali S. Nosal [16] oraz M. Szczerek i W. Tuszyński [17].

Zacieranie jak i zatarcie bywa utożsamiane ze zużyciem. Z. Lawrowski [18] podaje, że każdy rodzaj zużywania może prowadzić do postaci awaryjnej, jaką jest zatarcie. Definiuje je jako zniszczenie warstwy wierzchniej styku elementów współpracujących ruchowo, wywołane przebiegającymi w sposób patologiczny procesami zużycia. Zniszczenie to wyłącza elementy węzła z dalszej pracy. Główną przyczyną

zatarcia Z. Lawrowski [18] upatruje w zużyciu adhezyjnym i cieplnym, które prowadzą do szepień i zrostów współpracujących elementów, wzajemnego wyrywania cząstek z ich warstw wierzchnich, tworzenia narostów i brzdowania nimi warstwy wierzchniej przeciwelementu. Podobnie uważa T. Lane [za 16], według którego zacieranie to intensywne zużywanie.

S. Nosal [16] traktuje zatarcie jako zatrzymanie węzła wskutek zwiększonego tarcia w głębi warstw wierzchnich trących się elementów. Tarcie to powoduje niszczenie tych warstw ze zwiększającą się szybkością. S. Nosal podzielił przejście węzła ślizgowego od stanu tarcia płynnego do zatarcia na kilka etapów. Na rys. 2.2.1.1 przedstawiono etapy przechodzenia węzła ślizgowego przez punkty krytyczne (A-D), od tarcia płynnego do zatarcia, w funkcji malejącej w czasie grubości warstewki smarnej ($1/g$).



Rysunek 2.2.1.1. Etapy przechodzenia węzła ślizgowego od tarcia płynnego do zatarcia [16]

W I etapie mamy do czynienia z tarcie płynnym, które przebiega bez zużycia. W punkcie krytycznym A następuje przerwanie ciągłości warstewki smarnej i zniszczenie warstewki reakcyjnej. W II etapie występuje tarcie graniczne i zużywanie tribochemiczne, aż do punktu B, gdzie zaczynają powstawać mikroszepienia adhezyjne. Etap III to tarcie mieszane i zużywanie adhezyjne. Kolejny punkt krytyczny C odpowiada powstaniu ogniska zacierania. Po nim następuje faza zacierania (IV) prowadząca bezpośrednio do zatarcia (V), które ma miejsce po przekroczeniu punktu zatarcia D. Podobne podejście do zacierania proponują także G. Stachowiak i A. Batchelor [19].

Najczęściej jednak zacieranie wiązane jest z tworzeniem i zrywaniem szepień adhezyjnych pomiędzy współpracującymi elementami. Tym samym przechodzeniem od tarcia zewnętrznego do tarcia wewnątrz warstwy wierzchniej. Wyjaśnienie przyczyn tego zjawiska znalazło swoje odzwierciedlenie w licznych hipotezach. Hipotezy te zostały szczegółowo omówione przez S. Nosala i S. Legutko [16, 20, 21]. Powstawanie szepień może być uwarunkowane właściwościami fizykochemicznymi współpracujących elementów (powstawanie wiązań metalicznych, wzajemna rozpuszczalność metali czy typ sieci krystalicznej), bądź występowaniem w styku zjawisk spowodowanych siłami zewnętrznymi (rekrytalizacja na pierwotnej granicy rozdziału, dyfuzyjne łączenie metali w stanie stałym). Podają oni [21], że do najbardziej rozpowszechnionych modeli adhezji towarzyszących tarcia należą: rekrytalizacyjny, dyfuzyjny i energetyczny. Hipoteza rekrytalizacyjna przyjmuje, że różnie zorientowane oraz zniekształcone w procesie obróbki ziarna stykających się warstw wierzchnich elementów mogą połączyć się tylko poprzez rekrytalizację. Wraz ze wzrostem stopnia zgniotu temperatura rekrytalizacji maleje. Na skutek rozrostu ziaren, przemieszczania się atomów z jednego ziarna do drugiego oraz wzrostu ziaren wspólnych dla obydwu warstw wierzchnich, dochodzi do zanikania granicy rozdziału i bezpośredniego połączenia metali.

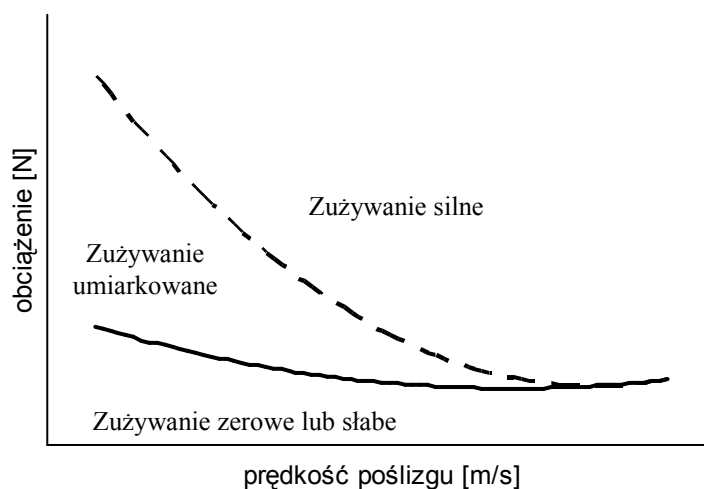
W hipotezie dyfuzyjnej do adhezyjnego połączenia metali w procesie tarcia dochodzi w wyniku dyfuzji. Na skutek działania wysokich nacisków oraz ciepła emitowanego w obszarze styku, pomiędzy stykającymi się warstwami wierzchnimi powstają wiązania metaliczne. Zjawisku temu sprzyjają duże prędkości odkształceń oraz wysoka temperatura.

Energetyczna hipoteza adhezji A.P. Siemionowa [21] zakłada, że aby doszło do utworzenia wiązania o charakterze metalicznym pomiędzy ciałami o budowie krystalicznej, musi zostać pokonany określony dla każdego skojarzenia materiałowego próg energetyczny. Powstawanie wiązań metalicznych inicjowane jest w centrach aktywnych, którymi mogą być wakanse, dyslokacje, miejsca o podwyższonej energii potencjalnej lub cieplnej. Czynnikiem sprzyjającym są odkształcenia plastyczne, naprężenia i podwyższona temperatura.

Równie liczne, jak modele interpretacyjne zacierania czy hipotezy szepiania metali, są kryteria zacierania, czyli czynniki warunkujące zacieranie. J. Horng, J. Lin oraz K. Li [22] przypisują to zbyt dużej ilości czynników wpływających na ten pro-

ces np.: lepkość i aktywność chemiczna środka smarowego, temperatura styku, prędkość poślizgu, chropowatość czy anizotropia tekstury warstwy wierzchniej. A. Bege-linger i A. de Gee [23] na tzw. diagramie przejść (rys. 2.2.1.2) przedstawiają zależność intensywności zużywania od obciążenia i prędkości poślizgu przy stałej temperaturze, dla styku smarowanego.

Występują tu trzy obszary zużywania: obszar I, gdzie jest brak zużywania, bądź jest ono słabe, obszar II, gdzie zużywanie jest umiarkowane i obszar III, gdzie zużywanie jest silne (katastroficzne). Na przejście ze zużywania słabego do umiarkowanego wpływa początkowa topografia warstwy wierzchniej, lepkość i tribochemia środka smarowego. Natomiast na przejście ze zużywania umiarkowanego do silnego największy wpływ ma skład chemiczny elementów tarcia i tribochemia środka smarowego. S. Disard [23] w swoich badaniach stwierdził, że na wielkość obciążenia, przy którym ma miejsce przejście ze zużywania umiarkowanego do silnego, istotny wpływ ma orientacja tekstury warstwy wierzchniej.



Rysunek 2.2.1.2. Wpływ warunków tarcia na rodzaj zużywania [23]

M. Szczerek i W. Tuszyński [w 3] podzielili podstawowe kryteria zacierania na następujące grupy:

- minimalnej grubości filmu smarowego;
- temperaturowe;
- prędkości;
- naprężeniowe;
- jednostkowej mocy tarcia;

- odkształceń plastycznych;
- związane z obecnością produktów zużycia w strefie tarcia.

J. Sadowski [25] uważa, że do zainicjowania zacierania nie wystarczy osiągnięcie wartości krytycznej tylko przez jeden z parametrów procesu tarcia (np. nacisk czy temperaturę). Zacieranie zaczyna się dopiero po osiągnięciu wartości krytycznych przez kilka parametrów jednocześnie, np. przez nacisk, temperaturę styku oraz prędkość. Sformułował on [26] ogólniejsze warunki wystąpienia zacierania. Na podstawie pierwszej zasady termodynamiki dla systemów otwartych ustalił, że zacieranie może być poprzedzone bądź nadmierną intensywnością zużywania, bądź zbyt dużym przyrostem energii wewnętrznej.

Z kolei W. Tuszyński [27] zaproponował model zacierania powodowanego ciągłym wzrostem obciążenia w czterokulowym węźle tarcia. Model ten jest opisany szerzej w dalszej części pracy w rozdz. 2.2.3.

2.2.2. Ochrona przed zatarciem

Przeciwdziałanie zacieraniu związane jest z niedopuszczeniem do zużywania adhezyjnego lub cieplnego. Jak podają Z. Lawrowski [18] i W. Zwierzycki [28], w celu ograniczenia tych zjawisk, węzły tarcia projektuje się w taki sposób, aby dominowało w nich tarcie płynne lub, gdy jest to niemożliwe, by konstrukcja węzła wykluczała występowanie awaryjnych rodzajów zużywania. W rzeczywistych warunkach eksploatacji, w szczególności mocno obciążonych węzłów tarcia, stałe utrzymanie tarcia płynnego jest praktycznie niemożliwe. W tych przypadkach uwagę skupia się na odpowiednim ukształtowaniu warstwy wierzchniej pary trącej. Kształtowanie warstwy wierzchniej może odbywać się na drodze technologicznej lub eksploatacyjnej [29, 30]. Pierwsza polega na nadaniu pożądanych cech warstwie wierzchniej w fazie wytwarzania wyrobu, np. poprzez implementowanie, obróbkę laserową, nagniatanie, nanoszenie powłok, itp. [31]. W drugim przypadku, właściwości warstwy wierzchniej są kształtowane w wyniku jej plastycznych deformacji, zjawisk dyfuzji oraz reakcji chemicznych pomiędzy składnikami systemu tribologicznego [32].

S. Legutko i S. Nosal [21] na podstawie kinetycznego modelu zacierania (**rys. 2.2.1.1**) wnioskuje, że warstwa wierzchnia powinna zostać tak ukształtowana, aby przekraczanie kolejnych punktów krytycznych było utrudnione.

Przerwaniu ciągłości filmu smarowego można przeciwdziałać przystosowując warstwę wierzchnią do współpracy ze środkiem smarowym, np. poprzez takie ukształtowanie mikrogeometrii warstwy wierzchniej, by miała ona zwiększoną pojemność olejową.

Nawiązanie kontaktu między fizycznie czystymi mikroobszarami współpracujących metali można ograniczyć przez celowe wytworzenie warstwy przypowierzchniowej o niskiej wytrzymałości na ścinanie i silnie związanej z podłożem.

Powstawanie centrów aktywujących tworzenie szperein adhezyjnych można utrudnić przez zmniejszenie ilości ciepła generowanego w strefie styku, bądź przez jego szybkie odprowadzanie, a także poprzez ograniczenie odkształceń plastycznych, np. przez zwiększenie twardości.

Rozrost szperein uzależniony jest od podatności trących się metali do ich tworzenia i można mu zapobiegać na drodze odpowiedniego doboru kojarzonych metali.

Kształtowanie warstwy wierzchniej w warunkach eksploatacji związane jest z odpowiednim docieraniem współpracujących elementów oraz z oddziaływaniem środka smarowego z tą warstwą. W procesie docierania ma miejsce geometryczne dopasowanie się elementów węzła. Zmienia się chropowatość warstwy powierzchniowej, która jak podaje R. Marczak [3], dąży do chropowatości optymalnej. Im bardziej chropowatość wyjściowa warstwy wierzchniej różni się od chropowatości optymalnej, tym dłużej trwa proces docierania i zużycie jest większe. Na temat oddziaływania środka smarowego z trącymi się elementami istnieje wiele poglądów, co do mechanizmów tych oddziaływań. Przy czym dominują dwie szkoły ich opisu: mechaniczna i chemiczna [33]. Według szkoły mechanicznej większość mechanizmów zachodzących w obciążonym węzłem tarcia związana jest z hydrodynamiką, elastohydrodynamiką i mikroelastohydrodynamiką. Natomiast szkoła chemiczna postuluje, że za efektywność procesu zacierania odpowiadają reakcje chemiczne zachodzące na warstwach wierzchnich trących się elementów. Tak więc, środek smarowy pełni istotną rolę podczas eksploatacji maszyn i urządzeń, niezależnie od sposobu podejścia do mechanizmów jego oddziaływania z węzłem tarcia.

2.2.3. Badania procesu zacierania

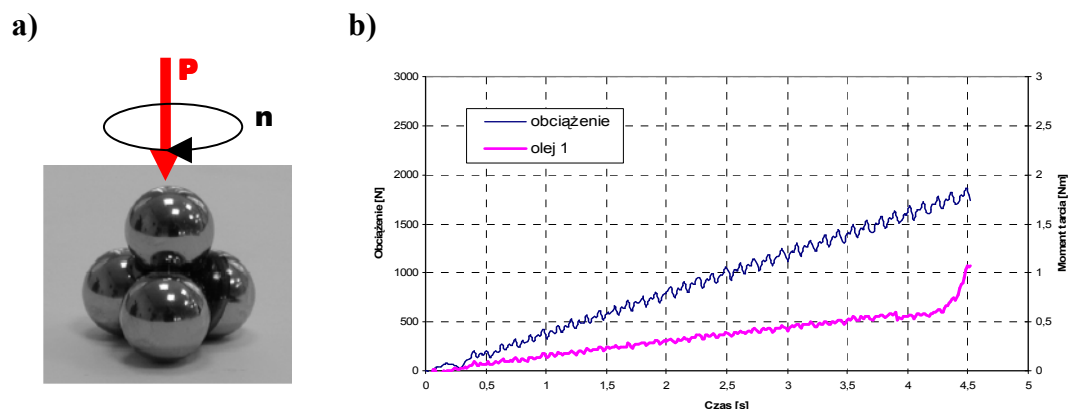
Różnorodność modeli interpretacyjnych zacierania, a także czynników warunkujących te procesy, prowadzi do zróżnicowania zarówno metod badawczych, jak i stosowanych w tych metodach kryteriów [34, 35]. Do identyfikacji zacierania J. Guzik [36], R. Marczak [37] a także H. So i Y. Lin [38] wykorzystali w swoich pracach pomiar rezystancji styku. W. Piekoszewski i M. Wiśniewski [39] zastosowali metodę pomiaru czasu mikrozwarć wierzchołków nierówności. R. Marczak [40] wykorzystał pomiar emisji akustycznej do identyfikacji procesów tribologicznych. Uznane znormalizowane metody badania zacierania w smarowanym węźle tarcia polegają głównie na wyznaczaniu warunków inicjacji tego procesu.

Istnieje wiele rodzajów maszyn tarciovych. Zostały one szeroko opisane przez M. Szczerka [13], K. Górską [41] oraz M. Hebdę i A. Wachala [12]. Wśród maszyn do badania procesu zacierania wymieniają oni aparat czterokulowy (styk punktowy), aparat Tikmen (styk liniowy), aparat Falex (styk liniowy) i aparat FZG (styk liniowy). W. Tuszyński [27] dokonał w swojej pracy krytycznej analizy metod badania zjawiska zacierania. Do wad zaliczył między innymi niepowtarzalność wyników, słabą rozdzielczość metod w przypadku dobrych środków smarowych, odbieganie warunków modelowych od rzeczywistych warunków pracy środka smarowego. Często też, w celu jednoznacznej oceny jakości środka smarowego, konieczne jest wykonanie pomiarów na kilku stanowiskach badawczych. Jednakże, wyników uzyskanych przy zastosowaniu różnych testerów tribologicznych często nie daje się między sobą porównywać, chociażby ze względu na różne odwzorowanie wymuszeń eksploatacyjnych w poszczególnych maszynach tarciovych.

Najpowszechniej stosowanym testerem tarciovym jest aparat czterokulowy. Jest on zalecany do badania właściwości smarnych zarówno w normach polskich, jak i zagranicznych. W Polsce właściwości smarne olejów i smarów określa się zgodnie z normą PN-76/C-04141 [42]. W aparacie tym węzeł tarcia stanowią trzy kule unieruchomione w uchwycie z badanym środkiem smarowym i dociskane z góry czwartą kulą z siłą P. Górna kula umieszczona jest we wrzecionie obracającym się z prędkością n . Schemat skojarzenia przedstawiono na **rys. 2.2.3.1a**.

Siła nacisku w trakcie testu rośnie. Zgodnie z normami test prowadzi się do obciążenia, przy którym następuje wyraźny wzrost oporów w węźle tarcia, wskazu-

jący na przerwanie warstewki smarującej, co przejawia się wzrostem momentu tarcia (rys. 2.2.3.1b). Obciążenie to nazywane jest *obciążeniem zacierającym* (P_t) i przyjmowane jest jako początek procesu zacierania. Na tym etapie test jest przerywany.



Rysunek 2.2.3.1. Aparat czterokulowy: a) schemat skojarzenia trącego, b) przebieg zmian momentu tarcia w funkcji obciążenia

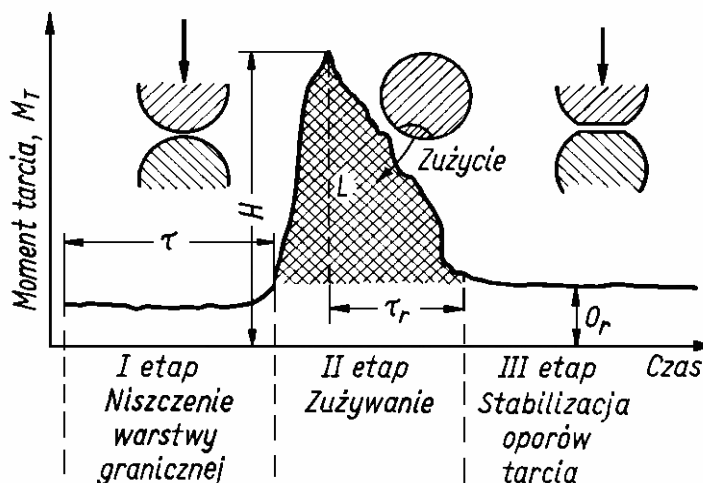
Zjawiskami zachodzącymi w węźle tarcia aparatu czterokulowego zajmowali się między innymi M. Hebda, A. Wachal i J. Boruta [12, 43-45]. Badania te prowadzone były na aparacie czterokulowy przy stałym obciążeniu węzła. W celu uzyskania informacji o przebiegającym w czasie testu procesie tribologicznym A. Wachal podzielił [12] wykres momentu tarcia na trzy etapy i wprowadził kryteria oceny tych etapów – rys. 2.2.3.2.

Pierwszy etap to etap niszczenia warstwy granicznej. Kryteriami oceny tego etapu są:

- trwałość warstwy granicznej (czas τ od chwili rozpoczęcia pomiaru do początku gwałtownego wzrostu momentu tarcia, świadczącego o przerwaniu warstwy granicznej);
- wytrzymałość warstwy granicznej H wyrażona wartością rzędnej momentu w chwili przerwania warstwy granicznej. Ponieważ przerwanie zaczyna się w mikrostrykach, to moment tarcia jest tym większy im większy jest udział tych mikrostryków ze zniszczoną warstwą graniczną. Tak więc, im mniejsza wartość momentu tarcia w chwili przerwania warstwy granicznej, tym jest ona wytrzymalsza.

Kryteriami oceny drugiego etapu związanego ze zużywaniem współpracujących elementów są:

- praca włożona na zużycie L , której odpowiada pole powierzchni pod krzywą;
- zdolność regeneracji warstwy granicznej charakteryzowana czasem powrotu do tarcia w warunkach ustalonych τ_r i średnią wartością momentu tarcia podczas etapu zużywania.



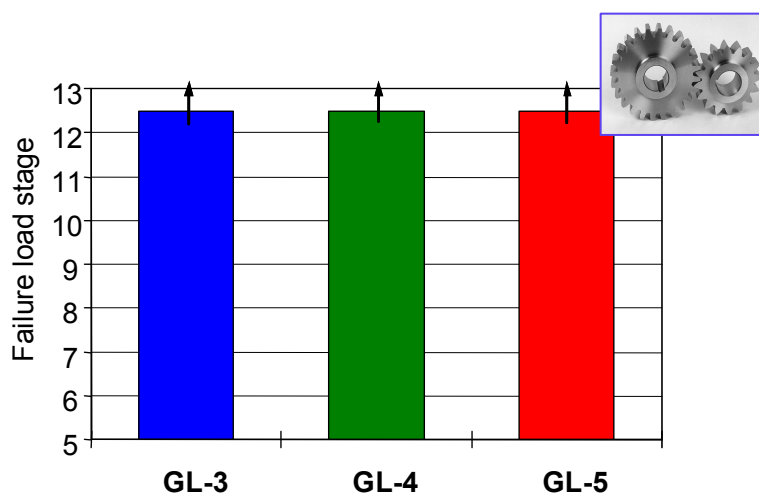
Rysunek 2.2.3.2. Wykres momentu tarcia elementów testowych aparatu czterokulowego w funkcji czasu [12]

Kryterium oceny trzeciego etapu, w którym następuje ustabilizowanie oporów tarcia, jest wartość momentu tarcia O_r . W tym etapie (przy stałym obciążeniu węzła) na skutek wytarcia się materiału zwiększa się powierzchnia styku i zmniejszają naciski. Powstają więc warunki sprzyjające utworzeniu tzw. „wtórnej warstwy granicznej” [44].

Opisywany powyżej proces tribologiczny nie uwzględnia wpływu środka smarowego na warstwę wierzchnią i nie przenosi tego na zjawiska zachodzące w węźle. Powszechnie wiadomo, że obecne w środku smarowym dodatki przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe reagują z warstwą wierzchnią trących się elementów modyfikując ją i tworząc warstewki związków nieorganicznych. Zmodyfikowana w ten sposób warstwa wierzchnia chroni węzeł, gdy współpracujących elementów nie rozdziela film smarowy. Tak więc, o właściwościach smarnych oleju decyduje nie tylko trwałość filmu smarowego, ale także odporność na zużywanie warstwy wierzchniej zmodyfikowanej przez składniki tego oleju, co w swojej pracy wykazali M. Szczerek i W. Tuszyński [17]. Tyle że znormalizowane metody w przeważającej części przypadków nie pozwalają na ocenę właściwości tej zmodyfikowanej warstwy wierzchniej. W tych nielicznych, które to umożliwiają, badania trwałości filmu smarowego

oraz badania tarcia w warunkach zacierania sprowadzają się do wykonywania różnych testów, przy użyciu różnych urządzeń i elementów testowych. Taki sposób badania utrudnia porównywanie środków smarowych, gdyż warunki tworzenia warstwy zmodyfikowanej w każdym z tych testów są odmienne. Z tego powodu nie jest możliwa jednoczesna ocena wpływu oleju na trwałość filmu smarowego i odporność na zacieranie modyfikowanej z jego udziałem warstwy wierzchniej.

Rozwój techniki i dbałość o środowisko naturalne powodują, że współczesnym środkom smarowym stawia się coraz większe wymagania jakościowe. Aby im sprostać, do komponowania olejów stosuje się coraz doskonalsze pakiety dodatków i bazy olejowe. Rodzi to jednak pewien problem: utrudnione bądź wręcz niemożliwe staje się zróżnicowanie takich środków smarowych za pomocą metod klasycznych. Na **rys. 2.2.3.3** przedstawiono przykładowe wyniki badania olejów przekładniowych o różnych klasach jakościowych za pomocą stanowiska przekładniowego FZG [27]. Jest to jedna z nielicznych metod badania olejów (stosunkowo kosztowna i czasochłonna), w której wykorzystuje się rzeczywisty węzeł tarcia. Jednakże, jak wskazują na to dane przedstawione na **rys. 2.2.3.3**, uniemożliwia ona rozróżnienie testowanych olejów. Dlatego obecnie poszukuje się nowych metod badawczych, które umożliwiłyby różnicowanie środków smarowych nowszej generacji.



Rysunek 2.2.3.3. Porównanie wyników określania stopni obciążenia niszczącego olejów przekładniowych o różnych klasach jakościowych za pomocą aparatu FZG [27]

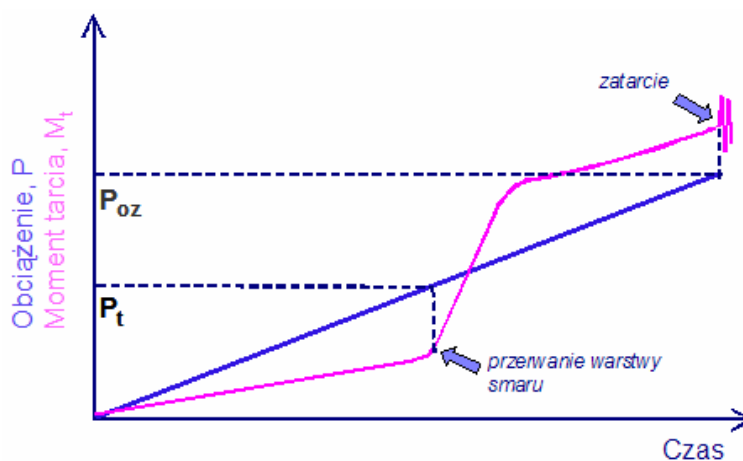
Opracowanie w Instytucie Technologii Eksploatacji - PIB w Radomiu aparatu czterokulowego (**rys. 2.2.3.4**) z liniowym przyrostem obciążenia testowego węzła

tarcia oraz związanej z nim metody badania środków smarowych w warunkach zacierania stworzyło nowe możliwości [27].



Rysunek 2.2.3.4. Wygląd stanowiska badawczego z aparatem czterokulowym T-02

W omawianej metodzie (w odróżnieniu od metody klasycznej), po osiągnięciu P_t (przerwaniu ciągłości filmu smarowego) test jest kontynuowany w warunkach zacierania, tzn. przy braku oleju pomiędzy trącymi się elementami, i rejestrowane są zmiany momentu tarcia – rys. 2.2.3.5.



Rysunek 2.2.3.5. Przebieg zmian momentu tarcia M_t w funkcji czasu badania przy liniowo narastającym obciążeniu P

Przy ciągłym wzroście obciążenia proces zacierania trwa stosunkowo długo i łatwiej go analizować. Przy stopniowym zwiększaniu obciążenia nie zawsze było to możliwe. Gdy wartość przyłożonego obciążenia była zbyt wysoka, to dochodziło do natychmiastowego przerwania filmu smarowego i inicjacji zacierania oraz zatarcia

natychmiast po rozpoczęciu biegu. W metodzie tej właściwości smarne olejów oceniane są na podstawie dwóch parametrów:

- wspomnianego *obciążenia zacierającego* P_t ,
- oraz *granicznego nacisku zatarcia* - p_{oz} .

Sposób wyznaczania wartości P_t jest znormalizowany w PN-76/C-04147 [42]. Przyjmuje się, że trwałość filmu smarowego zależy między innymi od lepkości i sił adsorpcji fizycznej składników środka smarowego na warstwie wierzchniej trących się elementów.

Graniczny nacisk zatarcia p_{oz} odpowiada nominalnemu naciskowi na warstwę wierzchnią w strefie styku podczas zatarcia węzła. Oblicza się go według następującej zależności [17, 27]:

$$p_{oz} = 0,52 \frac{P_{oz}}{d^2} \quad [\text{N mm}^{-2}];$$

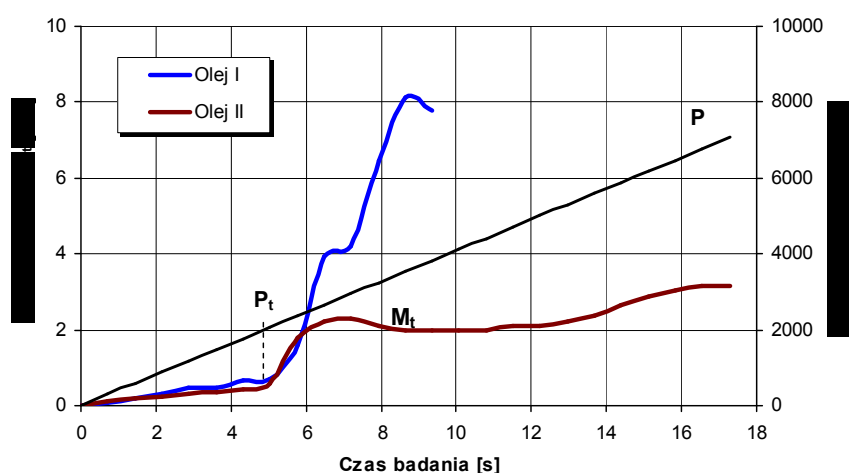
gdzie: d - średnia średnica śladu zużycia na trzech kulkach testowych, P_{oz} - *graniczne obciążenie zatarcia*.

Graniczne obciążenie zatarcia odpowiada obciążeniu, przy którym następuje zatarcie (**rys. 2.2.3.5**). W metodzie tej przyjęto, że zatarcie węzła następuje przy obciążeniu, dla którego wartość momentu tarcia przekroczy 10 Nm. Jeżeli podczas biegu badawczego moment tarcia nie przekroczy 10 Nm, to za wartość P_{oz} przyjmuje się maksymalne osiągnięte obciążenie węzła tarcia, wynoszące 7,2 kN.

Ponieważ w warunkach testu praktycznie wszystkie parametry, z wyjątkiem składu oleju są stałe, przyjęto, że p_{oz} charakteryzuje odporność zmodyfikowanej chemicznie podczas tarcia warstwy wierzchniej na zacieranie i zużywanie. Im wyższa wartość tego parametru, tym lepsze jest działanie składników oleju (zmodyfikowana warstwa wierzchnia mniej podatna na szpewienia adhezyjne) w warunkach zacierania.

Aparat ten oraz związana z nim metoda badania w warunkach zacierania umożliwia rozróżnienie właściwości smarnych olejów – **rys. 2.2.3.6**, których nie różnicuje parametr P_t przyjęty w normie. **Rys. 2.2.3.6** przedstawia przebiegi krzywych momentu tarcia zarejestrowane dla olejów I i II. Oleje te wykazywały podobne właściwości fizykochemiczne i analogiczne wartości obciążenia zacierającego P_t . Dlatego też postępując zgodnie z polską normą [42], która zaleca kontynuowanie testu tylko

do momentu osiągnięcia obciążenia P_t , nie daje się tych środków smarowych różnicować. Jednak olej I podczas eksploatacji powodował awarię przekładni zębatych i dopiero badanie w warunkach zacierania za pomocą zmodyfikowanego w ITeE-PIB aparatu czterokulowego wykazało, że w przypadku oleju I po gwałtownym wzroście momentu tarcia następowało szybkie zatarcie wężła testowego. Natomiast w przypadku oleju II zmiany momentu tarcia były łagodniejsze, a unieruchomienie wężła następowało pod koniec biegu badawczego, przy znacznie wyższym obciążeniu [46].



Rysunek 2.2.3.6. Przebieg krzywych momentu tarcia w funkcji czasu badania przy liniowo narastającym obciążeniu P [46]

Metoda ta cieszy się coraz większym zainteresowaniem [47], gdyż dzięki bezstopniowemu (ciągłemu) wzrostowi obciążenia od wartości zerowej do wartości maksymalnej przewidzianej dla aparatu – 7,2 kN (w każdym teście), każdorazowo początkowe wymuszenia (naciski jednostkowe, prędkość poślizgu), są identyczne. Jest to istotne, ponieważ wymuszenia, jakim poddawany jest węzeł mają wpływ na temperaturę styku i oleju [48] i tym samym na tworzenie filmu smarowego oraz modyfikację warstwy wierzchniej.

Powyższy przykład wskazuje, że zmodyfikowany aparat czterokulowy i związana z nim metoda badania w warunkach zacierania mogą być wykorzystane do racjonalnego doboru składu środków smarowych. Aczkolwiek profesjonalne wykorzystanie tej metody w praktyce wymaga opracowania stosownych podstaw metodologicznych.

Parametry prowadzenia testów tribologicznych za pomocą aparatu T-02 zostały dobrane na podstawie badania wpływu intensywności wzrostu wymuszeń na uzyski-

wane charakterystyki tarcia i zużycia kulek stalowych w warunkach zacierania [17, 27]. Przy zbyt wysokich wartościach prędkości (np. 816 N/s) zbyt szybko dochodziło do zatarcia i zespawania elementów testowych i zniszczenia uchwytu kulki. Zjawiska te nie występowały przy prędkości 409 N/s i niższych, przy czym prędkość 409 N/s jest zalecana w normie PN-76/C-04147 [42], co zdecydowało o przyjęciu tej wartości.

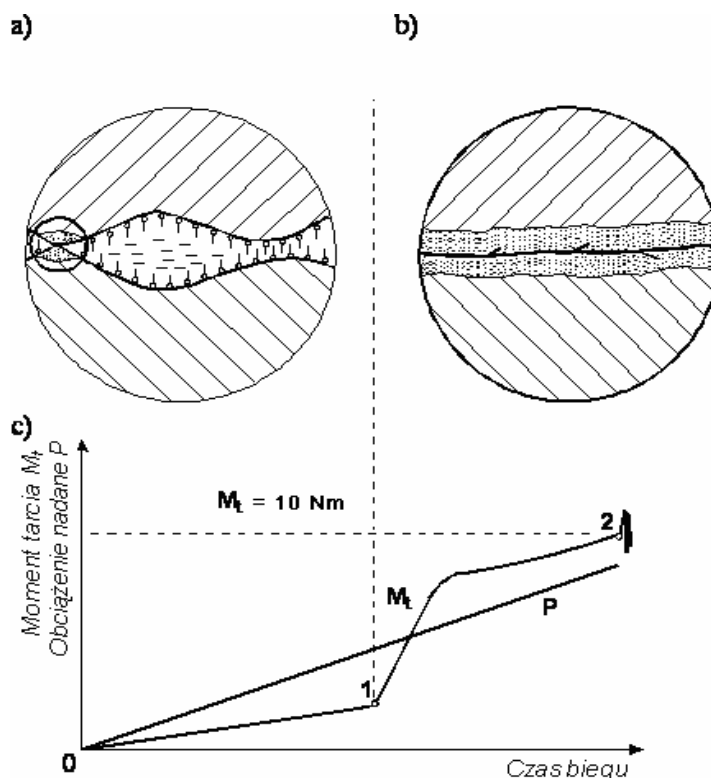
Analizowano także różne prędkości poślizgu. Przy zbyt niskich wartościach (np. 0,1 m/s) występowało zjawisko rezonansu oraz tarcie skokowe *stick-slip* i zatarcie węzła. Przy zbyt wysokich prędkościach poślizgu (np. 0,56 m/s) dochodziło do natychmiastowego zespawania kulek. Tych niekorzystnych zjawisk nie obserwowano dla prędkości 0,19 m/s, która odpowiada prędkości obrotowej wrzeciona 500 obr./min. Ponadto jest to wartość prędkości podyktowana normą PN-76/C-04147 [42] przy wyznaczaniu P_t , co dodatkowo zdecydowało o przyjęciu prędkości obrotowej 0,19 m/s w nowej metodzie badawczej.

Na podstawie badań przeprowadzonych za pomocą tej metody oraz analizy literatury W. Tuszyński [27] zaproponował model zacierania powodowanego ciągłym wzrostem obciążenia w czterokulowym węźle tarcia – **rys. 2.2.3.7**.

Według tego modelu, w zakresie niewielkich zmian momentu tarcia pomiędzy punktami 0 i 1 (**rys. 2.2.3.7c**), w makroskali występuje tarcie mieszane. Obowiązują tu teorie smarowania hydrodynamicznego, elastohydrodynamicznego i granicznego, zaś obciążenie przenoszone jest przede wszystkim przez „mikrokliny” środka smarowego (**rys. 2.2.3.7a**). Jednak w pewnych obszarach, na skutek przerwania filmu smarowego, dochodzi do lokalnych kontaktów nierówności warstwy wierzchniej i szczipień adhezyjnych. Powoduje to wzrost udziału tarcia suchego i tym samym wzrost temperatury w styku. W tych warunkach dochodzi do reakcji w samym środku smarowym jak i reakcji pomiędzy składnikami oleju i warstwą wierzchnią styku współpracujących elementów.

Na skutek wzrostu obciążenia warstwa smarowa ulega przerwaniu, co powoduje gwałtowny wzrost momentu tarcia – punkt 1, odpowiadający obciążeniu zacierającemu P_t . Lawinowo rośnie liczba szczipień adhezyjnych i zjawiska ze skali mikro przenoszą się do skali makro (**rys. 2.2.3.7.b**). Rozpoczyna się proces zacierania (odcinek 1-2), o przebiegu którego decydują składniki środka smarowego, które poprzez

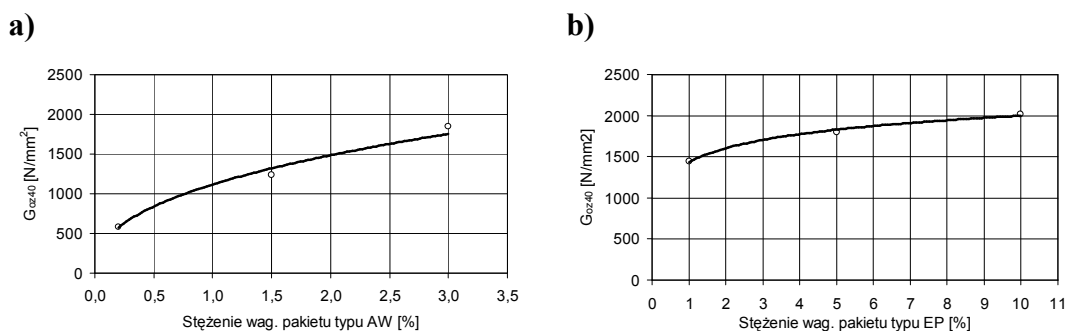
reakcje chemiczne z warstwą wierzchnią kształtują jej właściwości. W punkcie 2 wartość momentu tarcia przekracza 10 Nm, co odpowiada zatarciu wężła.



Rysunek 2.2.3.7 Model zacierania powodowanego ciągłym wzrostem obciążenia czterokulowego węzła tarcia: a) w mikroskali, b) w makroskali, c) przebieg zmian momentu tarcia i linia wzrostu obciążenia w funkcji czasu biegu [27]

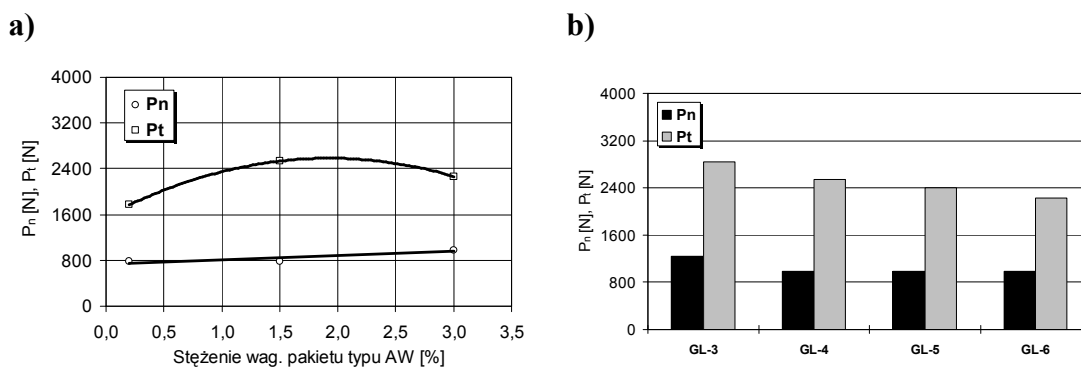
Metody oceny środków smarowych za pomocą aparatu czterokulowego, w tym wyżej opisana metoda badania olejów w warunkach zacierania, zostały porównane przez S. Pytko, M. Szczerka i W. Tuszyńskiego [49]. W badaniach oznaczano wskaźnik zużycia pod obciążeniem (I_h), obciążenie zespawania (P_z), największe obciążenie niezacierające (P_n), trwałość filmu smarowego (P_t), graniczne obciążenie zużycia ($G_{oz(40)}$) oraz graniczny nacisk zatarcia (p_{oz}). Jako środki smarowe zastosowano oleje zawierające różne ilości dodatku przeciwzużyciowego (AW) i przeciwzatarciowego (EP) oraz oleje przekładniowe o różnej klasie jakościowej.

Autorzy stwierdzili, że parametr $G_{oz(40)}$ charakteryzuje właściwości przeciwzużyciowe środków smarowych i dobrze różnicuje oleje zawierające różną ilość dodatków smarnościowych. Na rys. 2.2.3.8 przedstawiono zależność wartości $G_{oz(40)}$ od stężenia w oleju dodatku AW i EP.



Rysunek 2.2.3.8. Zależność wartości $G_{oz(40)}$ od stężenia w oleju dodatku: a) AW i b) EP [49]

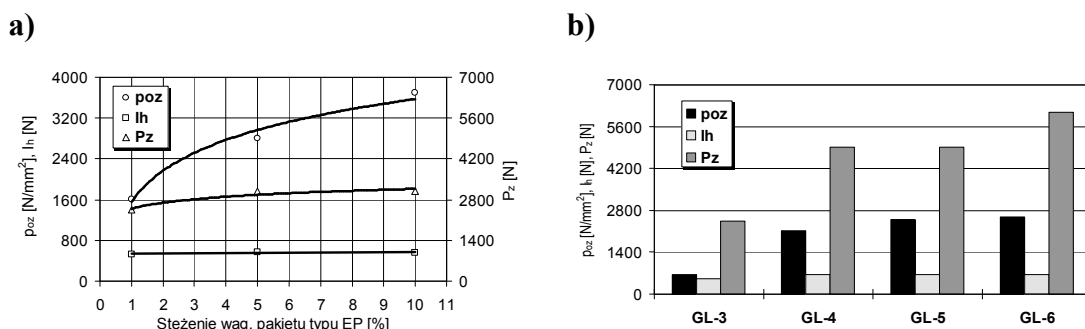
Parametr P_t oraz obciążenie niezacierające P_n charakteryzują trwałość filmu smarowego i zależą od reologii olejów, jak i zawartości dodatków smarnościowych. Autorzy pracy [49] stwierdzili, że P_t lepiej różnicuje oleje niż P_n (rys. 2.2.3.9).



Rysunek 2.2.3.9. Zależność wartości P_t i P_n od a) stężenia w oleju dodatku AW i b) klasy jakościowej oleju [49]

Z kolei wskaźnik zużycia pod obciążeniem I_h , obciążenie zespawania P_z oraz graniczny nacisk zatarcia p_{oz} charakteryzują właściwości przeciwwzrostowe środków smarowych. Stwierdzono [49], że spośród tych parametrów wielkość p_{oz} najlepiej różnicuje oleje pod względem zawartości dodatków smarnościowych, jak i klasy jakościowej olejów, zaś najslabiej I_h – rys. 2.2.3.10.

Tak więc, do oceny właściwości tribologicznych olejów smarowych za pomocą aparatu czterokulowego wystarczą trzy parametry $G_{oz(40)}$, P_t i p_{oz} , które to za pomocą zmodyfikowanej jego wersji można oznaczyć wykonując tylko dwa różne i proste testy: pierwszy do oznaczenia $G_{oz(40)}$ i drugi dla p_{oz} i P_t łącznie.



Rysunek 2.2.3.10. Zależność wartości P_z , I_h i p_{oz} od a) stężenia w oleju dodatku EP i b) klasy jakościowej oleju [49]

2.3. Charakterystyka mechanizmów smarowania

Środek smarowy wprowadza się pomiędzy współpracujące tarciowo warstwy wierzchnie elementów maszyn, w celu zmniejszenia tarcia zewnętrznego ciał stałych lub jego zamiany na tarcie wewnętrzne medium smarowego. Skutkiem jest zmniejszenie oporów tarcia, zmniejszenie intensywności zużywania trących się elementów, ochrona przed korozją, a w przypadku płynnych substancji smarowych odprowadzenie ze strefy tarcia ciepła, zanieczyszczeń, produktów zużycia, tłumienie drgań oraz uszczelnienie luzów pomiędzy stykającymi się elementami maszyn. Najszersze zastosowanie znalazły środki smarowe w postaci olejów.

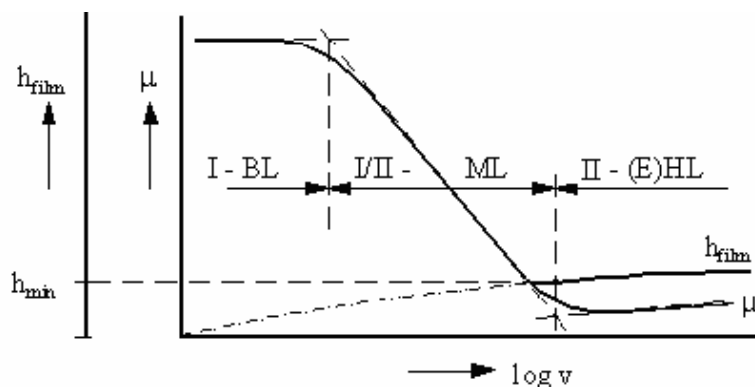
Oleje smarowe są kompozycjami oleju bazowego i szeregu związków chemicznych, które kształtują funkcjonalne właściwości olejów handlowych. Ze względu na pochodzenie i skład chemiczny oleje bazowe dzieli się następująco [1, 11, 14, 50, 51]:

- mineralne - uzyskane w wyniku przeróbki ropy naftowej (destylacja, rafinacja odparafinowanie itd.); stanowią one mieszaninę węglowodorów różniących się budową chemiczną i właściwościami;
- syntetyczne - węglowodorowe lub niewęglowodorowe, uzyskane w wyniku np. polimeryzacji, polikondensacji czy syntezy chemicznej; najczęściej są to polialfaolefiny, poliizobuteny, silikony, estry kwasu fosforowego;
- semisyntetyczne - będące mieszaniną bazy mineralnej i syntetycznej;
- roślinne - uzyskiwane w wyniku przeróbki roślin oleistych (wyłaczanie, ekstrakowanie, rafinacja itd.); stanowią one mieszaninę estrów gliceryny i wyższych

kwasów tłuszczowych; najbardziej rozpowszechnione są olej rzepakowy, słonecznikowy, sojowy.

Ze względu na różnorodność produktów, jakie można uzyskać w wyniku przeróbki, właściwości jak i cenę, najpowszechniej stosowane są oleje mineralne. Użykuje się je najczęściej na bazie destylowanych komponentów o niewielkiej lepkości (lepkość kinematyczna 3-190 mm² w 50°C). Mineralna baza olejowa posiada pewne właściwości smarowe, lecz są one niewystarczające, by olej skutecznie spełnił założone dla niego funkcje. Dlatego w celu zwiększenia właściwości funkcjonalnych oleju wprowadza się do niego różne związki chemiczne. Najczęściej są to rozpuszczalne w oleju związki organiczne o różnorodnym przeznaczeniu, które powszechnie nazywane są dodatkami uszlachetniającymi [1]. Wprowadza się je do oleju przeważnie w postaci pakietów, tj. mieszanin różnych związków wspomagających swoje działanie. Dodatki stanowią od kilku do ok. 30% masy oleju [1, 51, 52].

W zależności od stopnia rozdzielania trących się elementów przez olej wyróżnia się różne rodzaje smarowania. Stopień rozdzielania zależy od warunków pracy węzła: lepkości oleju (η), prędkości obrotowej (n) i obciążenia (P) [10, 53, 54]. Zależność współczynnika tarcia i grubości filmu smarowego od tych parametrów charakteryzuje krzywa Stribeck'a [50], zaprezentowana na rys. 2.3.1.



Rysunek 2.3.1. Krzywa Stribeck'a [53]

Przy pełnym rozdzielaniu współpracujących elementów olejem, ma miejsce tzw. smarowanie hydrodynamiczne (HL). W przypadku wysoko obciążonych węzłów występuje specjalny rodzaj smarowania hydrodynamicznego – elasto-hydrodynamiczne (EHL). Wysokie naciski powodują znaczny wzrost lepkości oleju oraz elastyczną deformację obciążonej warstwy wierzchniej i prowadzą w ten sposób do

rozłożenia obciążenia na większą powierzchnię [10]. Przyjmuje się, że w warunkach smarowania HL i EHL nie występuje zużywanie [16] i nie zachodzą reakcje chemiczne pomiędzy olejem a warstw wierzchnią trących się elementów [14].

W warunkach obciążeń udarowych, małej prędkości czy niskiej lepkości oleju, film smarowy zostaje przzerwany i dochodzi do kontaktu metal-metal na wystęпах nierówności. W takim przypadku obciążenia nie są przenoszone przez środek smarowy, lecz przez nierówności warstwy wierzchniej. W takich warunkach dochodzi do szczepień adhezyjnych, deformacji i zużywania. Generowane podczas tarcia ciepło inicjuje reakcje chemiczne pomiędzy cząsteczkami środka smarowego i warstwą wierzchnią w strefie styku. Powstające w ich wyniku warstwy organiczne jak i nieorganiczne chronią węzeł przed zużywaniami. Takie smarowanie nosi nazwę smarowania granicznego (BL) [14, 54].

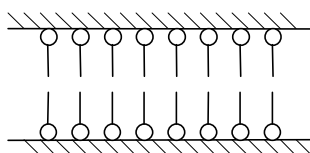
W rzeczywistych warunkach eksploatacji najczęściej występuje smarowanie mieszane (ML). W tym obszarze obciążenie przenoszone jest częściowo przez film smarowy, a częściowo przez występy nierówności. Ze względu na swoją złożoność ten rodzaj smarowania jest najslabiej poznany [55, 56].

2.4. Oddziaływanie środka smarowego z elementami węzła tarcia

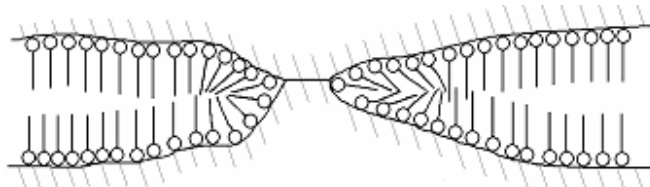
Podczas smarowania granicznego zachodzą liczne zjawiska fizykochemiczne, a generowane ciepło inicjuje między innymi przemiany chemiczne składników środka smarowego. W wyniku oddziaływań fizycznych i chemicznych (utlenianie warstwy wierzchniej, adsorpcja fizyczna i chemiczna, triboreakcje) pomiędzy otoczeniem, składnikami oleju oraz produktami ich przemian a trącymi się elementami powstaje *faza przypowierzchniowa zwana warstwą graniczną*. Warstwa ta ma inne właściwości niż środek smarowy oraz ciało stałe, na którym się znajduje. Charakteryzuje się ona wysokim stopniem uporządkowania i tym samym zwiększoną lepkością i gęstością [12, 55, 56-58]. W jej tworzeniu wyróżnia się kilka etapów [59, 60]. Pierwszym z nich jest adsorpcja fizyczna (fyzykosorpcja) składników środka smarowego na warstwie wierzchniej ciała stałego. W tym procesie bierze udział zarówno oddziaływanie sił powierzchniowych ciała stałego jak i oddziaływanie pola elektrostatycznego cząsteczek. Cząsteczki środka smarowego są przyciągane, polaryzowane (co powoduje ich orientację) i adsorbowane z określonym uporządkowaniem i upakowaniem na

powierzchni. Drugim etapem jest adsorpcja chemiczna (chemisorpcja). Zaadsorbowane cząsteczki mogą reagować chemicznie z warstwą wierzchnią, o ile ciało stałe i te cząsteczki wykazują odpowiednią reaktywność i o ile zostanie przekroczony określony próg energetyczny. Chemisorpcja w procesach tribologicznych inicjowana jest termicznie i zaczyna przebiegać dopiero po przekroczeniu określonej temperatury [59]. Utworzona w wyniku adsorpcji chemicznej warstwa graniczna charakteryzuje się większą stabilnością, niż ma to miejsce podczas fizykosorpcji. Warstwa zaadsorbowana chemicznie złożona jest ze związków o złożonej budowie chemicznej. Trzecim etapem jest przekształcenie, w wyniku triboreakcji, zaadsorbowanych cząsteczek o złożonej budowie w związki proste, odporniejsze na wymuszenia termiczne i mechaniczne. Przemiany te zachodzą w kilku etapach pod wpływem wzrostu nacisków i temperatury.

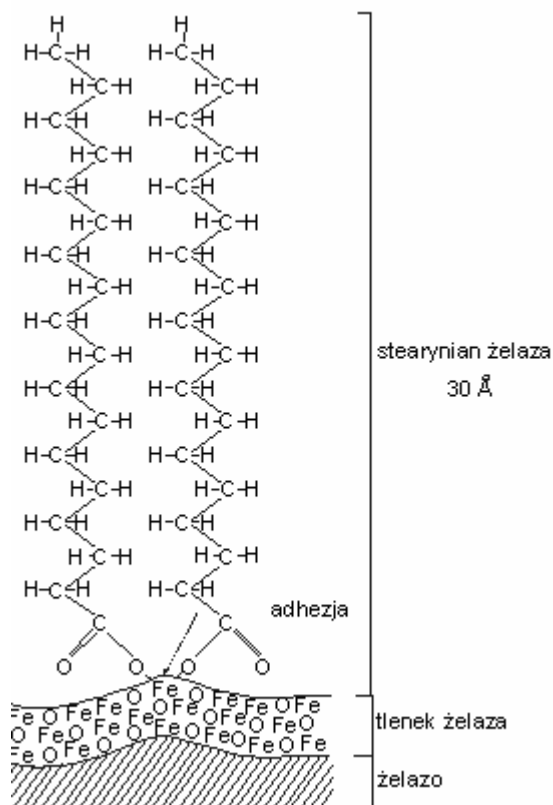
Znanych jest wiele modeli opisujących budowę warstwy granicznej. Pierwszy z nich, zaproponowany przez W. Hardego [61], obrazuje **rys. 2.4.1**. Jest to jeden z prostszych modeli, podobnie jak model zaproponowany przez F.P. Bowdena i D. Tabora [62] - **rys. 2.4.2**. Bardziej złożone modele uwzględniają między innymi strukturę związków chemicznych, np. model Godfrey'a - **rys. 2.4.3**, jak też budowę przestrzenną cząsteczek - modele czasowe. Modele warstwy granicznej zostały szczegółowo opisane w pracy [12].



Rysunek 2.4.1. Model W. Hardego tworzenia warstw granicznych [61], tłumaczący większą redukcję współczynnika tarcia większą długością łańcucha cząsteczki



Rysunek 2.4.2. Model F.P. Bowdena i D. Tabora tworzenia warstw granicznych [62], analogiczny do modelu W. Hardego, lecz uwzględniający nieciągłość warstwy granicznej



Rysunek 2.4.3. Model Godfrey'a chemisorpcji kwasu stearynowego na powierzchni żelaza (stearynian żelaza) [12]

Skład warstwy granicznej zmienia się w czasie tarcia, lecz w danym momencie czasowym też nie jest on identyczny w całej strefie styku trących się elementów. W mikroobszarach warstwy wierzchniej o wyższej temperaturze warstwa graniczna składa się ze związków o prostej budowie. Po obniżeniu się temperatury w wyniku kontaktu z olejem, warstwa złożona ze związków prostych zostaje pokryta ponownie związkami bardziej złożonymi, wchodzącymi w skład środka smarowego [59]. Lokalnie utworzona warstwa graniczna składać się może z więcej niż jednej monowarstwy [55, 56]. Z kolei w innym miejscu warstwa graniczna może być zupełnie usunięta na skutek skrawania metalu, lecz w wyniku kontaktu z otoczeniem lub środkiem smarowym natychmiast odbudowuje się.

Należy mieć na względzie fakt, że podczas tarcia film ochronny jest stale niszczone i odbudowywany. Szybkość tych procesów zależy zarówno od właściwości mechanicznych tego filmu jak i kinetyki reakcji składników środka smarowego z warstwą wierzchnią metalu [63]. Tak więc strefa styku jest obszarem zmieniającym się dynamicznie.

2.5. Charakterystyka dodatków smarnościowych

Dodatki uszlachetniające wprowadzane do olejów pełnią w nich trzy podstawowe funkcje [51-53]:

- poprawiają właściwości reologiczne oleju (wiskozatory, depresatory);
- chronią smarowane elementy (dodatki przeciwzużyciowe, przeciwzatarciowe)
- chronią olej przed niekorzystnymi zmianami (dodatki przeciwpienne, inhibitory utleniania).

Ze względu na pełnione funkcje wyróżnia się dziesięć klas głównych dodatków: dodatki przeciwzużyciowe, modyfikatory tarcia, dodatki EP, detergenty, dyspersanty, antyoksydanty, inhibitory korozji, depresatory, dodatki przeciwpienne, wiskozatory. Istnieją także inne dodatki np. stabilizatory barwy czy środki poprawiające przyczepność [14].

Typy dodatków, ich funkcje i działanie zostały opisane w wielu pracach [1, 10, 19, 51-53, 64-68]. Poniżej przeanalizowano jedynie dodatki chroniące trące się elementy.

Dodatki poprawiające właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe uważane są za jedne z najważniejszych dodatków [19], stosowanych podczas komponowania olejów smarowych. Generalnie dzieli się je na trzy następujące grupy [10, 14, 19, 57]:

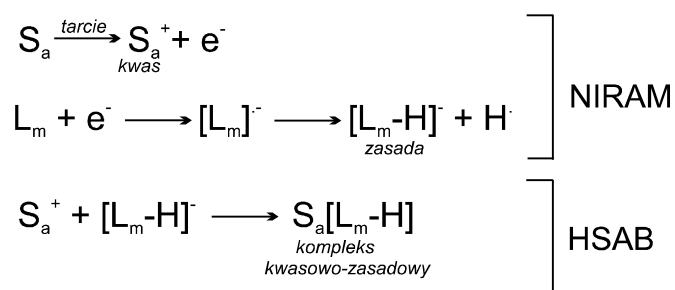
- modyfikatory tarcia FM (*friction modifier*),
- dodatki przeciwzużyciowe AW (*anti-wear*),
- dodatki przeciwzatarciowe EP (*extreme-pressure*).

Przy czym jest to podział ogólny, gdyż wiele stosowanych obecnie dodatków ma charakter wielofunkcyjny. Modyfikator tarcia może w pewnym stopniu działać przeciwzużyciowo, zaś dodatek typu AW może w warunkach niewysokich obciążeń wykazywać działanie przeciwzatarciowe.

2.5.1. Modyfikatory tarcia

Zadaniem dodatków typu FM jest modyfikowanie charakterystyki tarcia materiału w warunkach smarowania granicznego. Działają one na zasadzie zwiększenia trwałości zaadsorbowanej fizycznie warstwy smarowej. Do tej grupy dodatków należą

między innymi kwasy i aminy tłuszczowe, tłuszcze, sole aminowe ditiofosforanów, rozpuszczalne w oleju związki molibdenu, estry kwasów tłuszczowych. Związki aktywne tribologicznie, należące do tej grupy, są najczęściej długimi nierozgałęzionymi węglowodorowymi łańcuchami, mającymi na końcu cząsteczki grupę polarną (np. –OH, –COOH), która reaguje z warstwą wierzchnią metalowych elementów. Mechanizm oddziaływania tych związków z warstwą wierzchnią nie jest jednoznacznie określony. Ogólnie przyjęto [19], że modyfikatory tarcia oddziałują z metalem na zasadzie adsorpcji fizycznej. Cząsteczki związku przyłączają się do warstwy wierzchniej za pomocą grup polarnych i tworzą „dywan” redukujący tarcie. Jednakże w literaturze spotykane są prace opisujące oddziaływania typowych dodatków FM na zasadzie chemisorpcji. Przykładowo w warunkach tarcia kwasy tłuszczowe [3, 69] lub alkohole [70, 71] reagują z metalem tworząc sole i związki chelatowe, w cząsteczkach których występują wiązania nienasycone. Reakcje tych związków przebiegają wg mechanizmu NIRAM-HSAB [69]:



gdzie: NIRAM (*ang. Negative-Ion-Radical Action Mechanism*) – mechanizm anionorodnikowy,

HSAB (*ang. Hard and Soft Acids and Bases mechanism*) – mechanizm twardej i miękkich kwasów i zasad,

S_a – warstwa wierzchnia trącego się elementu,

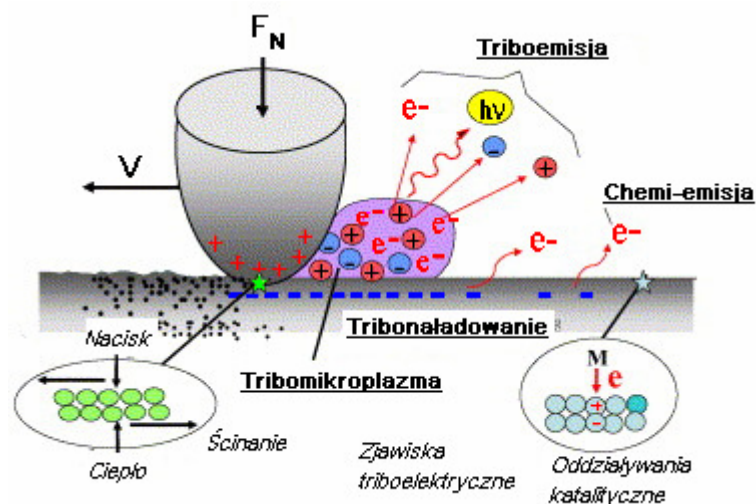
L_m – cząsteczka związku organicznego,

e^- – elektron emitowany podczas tarcia.

Podczas tarcia, na skutek deformacji plastycznej, abrazji czy też powstawania pęknięć emitowane są między innymi elektrony niskiej energii (1-4 eV) tzw. egzo-elektrony. Zjawisko to nosi nazwę triboemisji – rys. 2.5.1.1 [72].

Wyemitowane elektrony są wychwytywane przez cząsteczki składników środka smarowego. W wyniku tego tworzą się jony lub anionorodniki, które mogą ulegać

dalszym przemianom. Elektrony wychwytywane są także przez rodniki powstałe z rozpadu związków organicznych, spowodowanego dużymi naprężeniami ścinającymi w styku tarcowym. Powstałe produkty wchodzi w reakcję jako zasada z naładowaną dodatnio w procesie tarcia warstwą wierzchnią metalu, pełniącą rolę kwasu [69, 70].



Rysunek 2.5.1.1. Model reakcji tribochemicznych w różnych obszarach strefy styku [72]

Za chemisorpcją dodatków typu FM na powierzchni metalicznej przemawiają też inne fakty. Po pierwsze, ogólnie wiadomo [73], że chemisorpcja może zachodzić już w temperaturze pokojowej, a w warunkach tarcia temperatura styku wierzchołków nierówności może dochodzić teoretycznie w ekstremalnych warunkach nawet do 1900°C [1, 18, 27, 74]. Tak więc ciepło wytworzone w warunkach łagodnych jest wystarczające do zainicjowania adsorpcji chemicznej. Po drugie, cząsteczki kwasów tłuszczowych o długim łańcuchu węglowodorowym w przypadku chemisorpcji oddziałują z adsorbentem poprzez grupę karboksylową. Pozostałe części cząsteczki ustawiają się prostopadle tworząc wspomniany wcześniej tzw. „dywan” czy „szczotkę”. W przypadku adsorpcji fizycznej adsorbowane cząsteczki kwasu układają się równolegle do warstwy wierzchniej adsorbentu niepolarnego. Wynika to z tego, że cząsteczki kwasów tworzą dimery, zaś adsorbent niepolarny nie ma dostatecznie silnych oddziaływań adsorpcyjnych by te dimery rozerwać [73].

Modyfikatory tarcia są efektywne przy względnie niskich temperaturach i obciążeniach [75]. Tracą swą skuteczność, zależnie od typu dodatku, w przedziale temperatur 80-150°C. Według modelu jaki przedstawili I.A. Bujanowski i R.M. Matwiejewski [76-78], temperatura 150°C odpowiada pierwszej temperaturze krytycz-

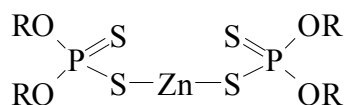
nej (temperatura, przy której warstwa zaadsorbowana traci swoją skuteczność ochrony trących się elementów).

2.5.2. Dodatki przeciwzużyciowe

Zadaniem dodatków przeciwzużyciowych (AW) jest ochrona elementów wężła przed zużywaniem przy wyższych temperaturach i przy umiarkowanych obciążeniach, gdy modyfikatory tarcia tracą swoją skuteczność. Reagują one z warstwą wierzchnią elementu metalowego poprzez adsorpcję lub reakcje chemiczne. Powstałe na powierzchni związki chemiczne obniżają opory tarcia i pośrednio zmniejszają zużywanie. Przebiegające wtedy reakcje są często skomplikowane. Istotną rolę w tych oddziaływaniach odgrywa kompatybilność metal-dodatek. Smar zawierający dany dodatek może dla jednej pary materiałowej działać skutecznie, zaś dla innej działać niekorzystnie. Najczęściej stosowanymi dodatkami z grupy AW są ditiofosforany cynku i fosforany trójkretylu. Każdy z tych dodatków posiada wiele pochodnych, skutecznych przy różnych temperaturach i o różnej stabilności [14]. Innymi dodatkami zaliczanymi do tej grupy są fosforyny, siarkowane węglowodory, ditio-karbaminiany metalu czy tiofosforany. Dodatki AW należące do grupy fosforanów organicznych, tworzą w warunkach tarcia warstwę protektorową złożoną z fosforanów metalu, powstałą w wyniku reakcji ze zaktywowaną warstwą wierzchnią trących się elementów [57].

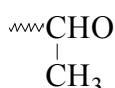
Mechanizm działania, przemiany i reakcje chemiczne czy też właściwości fizyko-chemiczne dialkilo(diarylo)ditiofosforanów zostały szeroko poznane i opisane przez wielu badaczy [19, 57, 65, 79-85]. Związki te stały się bardzo popularne ze względu na ich wielofunkcyjność, posiadają one właściwości przeciwzużyciowe, przeciwkorozyjne i antyutleniające. Ponadto są dość stabilne termicznie i względnie tanie. Ich działanie jest dość złożone, gdyż zależy zarówno od rodzaju metalu jak i chemicznej struktury podstawników organicznych. Przykładowo w pracy [82] badano dialkilditiofosforan z różnym podstawnikiem metalicznym (Zn, Cd, Cu, Pb, Ni, Co). Stwierdzono, że dialkilditiofosforany (DDP) wykazują tym lepsze właściwości przeciwzużyciowe, im większy jest promień jonu metalu ciężkiego (związki z kadmem i ołowiem najlepiej chroniły trące się elementy). Mimo że cynk nie jest zaliczany do metali ciężkich, właściwości AW dialkilditiofosforanu cynku (ZDDP)

nie odbiegały od CdDDP i PbDDP, a ponadto ZDDP jest znacznie mniej toksyczny. Jego ogólny wzór można przedstawić następująco:

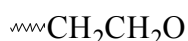


gdzie R stanowi:

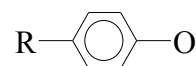
- alkil drugorzędowy,



- alkil pierwszorzędowy



lub - aryl.



Jak już wspomniano, właściwości ochronne ditiofosforanów zależą od chemicznej struktury podstawników organicznych - **tab. 2.5.2.1**. Stwierdzono np. że właściwości przeciwzuzyciowe tych związków są tym lepsze im łańcuch organiczny jest krótszy, szczególnie przy niższych stężeniach związku, ale obniża się ich stabilność termiczna [82].

Tabela 2.5.2.1. Wpływ struktury chemicznej ditiofosforanu cynku na jego właściwości [65]

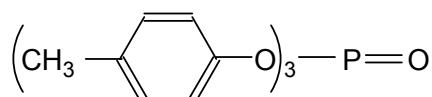
Właściwość \ Rodzaj ZDDP	Alkil drugorzędowy	Alkil pierwszorzędowy	Aryl
właściwości przeciwutleniające	b. dobre	b. dobre	b. dobre
ochrona AW/EP	b. dobra	b. dobra	dobra/średnia
stabilność termiczna	średnia	dobra	b. dobra
stabilność hydrolytyczna	b. dobra	b. dobra	dobra

Warstwy protektorowe tworzone przez ZDDP na powierzchni tarcia zaczynają powstawać w temperaturze 130-170°C - w zależności od oleju bazowego [84]. Ze względu na obecność w cząsteczce dialkiloditiofosforanu cynku trzech aktywnych pierwiastków tj. siarki, fosforu i cynku, które ze sobą wzajemnie oddziałują, mechanizm smarowania jest bardzo złożony. Dodatkowo obecność wody i tlenu powoduje wzrost złożoności tego mechanizmu [19]. Jeżeli kompozycja olejowa zawiera jeszcze inne dodatki, to te dodatki mogą reagować z ZDDP i wpływać na jego właściwości, jedne mogą obniżać jego adsorpcję, inne tworzyć kompleksy [82, 85]. Ogólnie

można powiedzieć, że przy niższych temperaturach i obciążeniach ochrona elementów węzła przez ten związek odbywa się głównie poprzez zaadsorbowanie cząstek. Wzrost temperatury powoduje niszczenie warstwy adsorpcyjnej i rozkład ZDDP. Produkty rozkładu ulegają dalszym reakcjom, w wyniku których na powierzchni tarcia tworzą się warstwy polifosforanowe i poliofosforanowe. Dalszy wzrost temperatury prowadzi do kolejnych reakcji rozpadu i utworzenia siarczków żelaza.

Przy stosowaniu ZDDP należy zachować ostrożność. Dodatek ten najskuteczniej działa przy umiarkowanych obciążeniach i temperaturach. Zastosowanie go przy dużych obciążeniach może powodować znaczny wzrost zużycia nawet w stosunku do oleju bazowego, zaś temperatura może wzmocnić te efekty [19, 86]. Również zbyt małe ilości tego dodatku zwiększają zużycie i może być ono większe niż dla oleju bez dodatku. Badania prowadzone przez S. Płazę i C. Kajdasa [85, 87] wykazały, że bardzo niskie stężenie ZDDP w oleju zawierającym ester prowadzi do utlenienia dodatku do disulfidu fosfonotolu, który zwiększa zużycie. Tłumaczone jest to powstawaniem jonów karboksylowych w reakcji przeniesienia elektronu.

Inny dodatek typu AW fosforan trójkrezylowy (TCP), podobnie jak ZDDP, oddziałuje z warstwą wierzchnią trących się elementów na zasadzie chemisorpcji. Jego wzór chemiczny można przedstawić następująco:



Pełna aktywacja chemiczna tego związku następuje w temperaturach przekraczających 200°C. Niższe temperatury powodują desorpcję chemisorbowanych filmów i związek ten tworzy cieńsze i mniej efektywne warstwy ochronne [19]. W pracy [83] porównano efektywność redukcji zużycia kilku dodatków przeciwzużyciowych: ZDDP, TCP, ditiofosforanu molibdenu (MoDDP) i siarkowanych olefin (SO). Stwierdzono, że w identycznych warunkach testu największą redukcję zużycia uzyskano w przypadku zastosowania MoZDDP i nieco słabszą dla TCP. Najslabiej chroniły elementy węzła oleje zawierające ZDDP i SO. Tak więc, fosforan trójkrezylowy jest efektywniejszym dodatkiem AW niż dialkiloditiofosforan cynku.

Na efektywność działania TCP ma wpływ wiele czynników. Przykładowo D. Han i M. Masuko [88] badali właściwości przeciwzużyciowe tego dodatku w olejach bazowych charakteryzujących się różną polarnością. Stwierdzili, że optymalne stężenie tego dodatku w danej bazie olejowej jest zależne od polarności oleju. Na efektywność tego dodatku ma także wpływ skojarzenie materiałowe trących się elementów. Y. Wan i Q. Xue [89] badali zachowanie się fosforanu trójkrezyłowego w skojarzeniu stal-aluminium. Stwierdzili, że wprawdzie wprowadzenie do oleju TCP redukuje współczynnik tarcia w stosunku do bazy olejowej, ale zwiększa zużycie objętościowe elementu aluminiowego. W ciernym skojarzeniu metalicznym właściwości AW i EP dodatków fosforowych związane są z reaktywnością metalu, a działanie dodatku ma charakter kontrolowanej korozji.

2.5.3. Dodatki przeciwzatarciowe

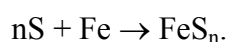
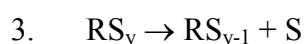
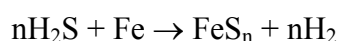
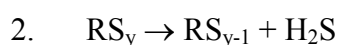
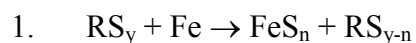
Dodatki typu EP mają za zadanie chronić trące się elementy metalowe przed zużyciem, zespawaniem i zacieraniem w ekstremalnych warunkach (wysokie obciążenia, małe prędkości, wysoka temperatura). Można je podzielić na dwie kategorie: dodatki o łagodnym i pełnym działaniu EP [83]. Dodatki o łagodnym działaniu EP stosowane są do ochrony elementów metalowych przed zużyciem. Najczęściej są to związki polarne z długim łańcuchem, które końcem polarnym reagują z warstwą wierzchnią i które jest trudno usunąć.

Dodatki o pełnym działaniu EP zabezpieczają trące się elementy przed zespawaniem i zacieraniem. Reagują one z warstwą wierzchnią metalu w wysokich temperaturach, w temperaturach niższych są nieaktywne. Są to związki aktywne chemicznie, zawierają one w swojej cząsteczce przynajmniej jeden heteroatom niemetalu, taki jak siarka, fosfor, chlor, jod czy antymon. Dodatki te reagują z warstwą wierzchnią par tarcia do prostych związków nieorganicznych (fosforanów, siarczków, chlorków). Utworzona warstewka związków nieorganicznych charakteryzuje się obniżoną w odniesieniu do metalu wytrzymałością na ścinanie. Poprzez złuszczenie, zużycie bądź deformacje plastyczne chroni ona metal i obniża tarcie [57, 90].

Dodatki EP są agresywne i ich reakcja z warstwą wierzchnią elementów metalowych ma charakter łagodnej korozji. Przy zbyt dużej ilości dodatku ma miejsce nadmierna korozja, a zbyt mała ilość chroni węzeł w niedostatecznym stopniu [10,

19]. Zatem ich stężenie w oleju musi być wyważone. Najczęściej jako dodatki typu EP stosowane są dibenzylodisulfid, disulfid molibdenu, fosforosiarkowane węglowodory, chlorowane parafiny, chlorosiarkowane pochodne kwasów tłuszczowych.

Organiczne związki siarki, a szczególnie sulfidy, stanowią jedną z najważniejszych grup dodatków stosowanych do olejów od wielu lat. Związki te reagują z warstwą wierzchnią metalu w podwyższonej temperaturze. Ze względu na złożoność procesów zachodzących w strefie styku i różnorodność związków chemicznych powstających w wyniku reakcji dodatków z metalem, trudno jest jednoznacznie określić mechanizm przemian związków siarki. Generalnie jednym z produktów końcowych tych przemian jest siarczek żelaza, mający zdolność zmniejszania tarcia i zużycia w ekstremalnych warunkach. Jeden ze schematów możliwych reakcji sulfidów zaproponował C. Prutton [za 91]:



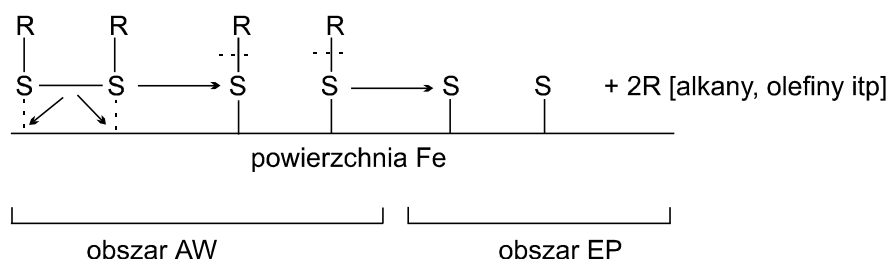
Wpływ struktury chemicznej organicznych związków siarki w warunkach smarowania mieszanego i EP na ich właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe został kompleksowo opisany przez E. Forbesa i A. Reida [92, 93]. Stwierdzili oni, że aktywność przeciwzatarciowa tych związków rośnie wraz z łatwością rozerwania wiązania siarka-węgiel. Wprowadzenie do cząsteczki atomu tlenu przypadającego na atom siarki powoduje osłabienie tego wiązania i dlatego utlenione sulfidy skuteczniej chronią trące się elementy niż sulfidy. Stwierdzili również, że obecność w cząsteczce wiązania siarka-siarka korzystnie wpływa na właściwości przeciwzatarciowe. Wiązanie to łatwo pęka i za jego pomocą siarka może się początkowo „zakotwiczyć” się na warstwie wierzchniej metalu - z tego powodu disulfidy wykazują lepsze właściwości przeciwzatarciowe niż monosulfidy. W serii disulfidów n-alkilowych właściwości przeciwzatarciowe pogarszają się wraz ze wzrostem długości łańcucha. Powodem tego jest prawdopodobnie to, że spada wówczas ilość siarki zaadsorbowanej na jednostce powierzchni. Efektywność przeciwzatarciowa mono- i disulfidów rośnie w szeregu: difenyl < di-n-butyl < di-tert-butyl < dibenzyl < diallil. B. Żmudzińska-Żurek i M. Chmura [91] stwierdzili, że związki siarki mają tym lepsze właściwości

przeciwwzartciowe im większa jest ich reeaktywność chemiczna. Efektywność disulfidów w stosunku do monosulfidów tłumaczy się łatwością rozerwania wiązania S-S w porównaniu do wiązania C-S, które wymaga wkładu większej energii.

Badania właściwości przeciwzuzyciowych disulfidów [92, 93] wykazały, że układają się one inaczej niż właściwości EP, rosną one w następującym szeregu: di-n-butyl < diallil < dibenzyl < difenyl. W przypadku disulfidów o łańcuchu prostym, ich właściwości AW poprawiają się wraz ze wzrostem długości łańcucha. Z kolei rozgałęzienie łańcucha lub wprowadzenie do pierścienia nawet niewielkich rozgałęzionych podstawników ma niekorzystny wpływ na ochronę elementów węzła. Różnice pomiędzy efektywnością AW poszczególnych związków tłumaczone są różnicami w łatwości pękania wiązania siarka-siarka i właściwościami fizycznymi utworzonych przez nie warstw protektorowych.

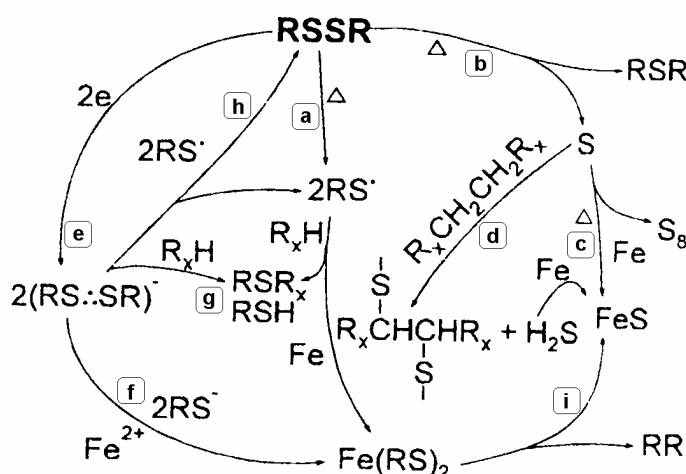
Analizując wyniki badań właściwości AW i EP dla szeregu organicznych związków siarki E. S. Forbes [92] zaproponował mechanizm oddziaływań disulfidów organicznych z warstwą wierzchnią żelaza, który przedstawiono na rys. 2.5.3.1.

Zgodnie z tym mechanizmem, cząsteczka disulfidu początkowo jest adsorbowana na powierzchni żelaza. Następnie zachodzi rozerwanie wiązania siarka-siarka z utworzeniem dwóch cząsteczek merkaptynu. Nie jest tylko do końca pewne, czy disulfid nie ulega rozkładowi przed początkową adsorpcją. Pod wpływem rosnącej temperatury i obciążenia dochodzi do rozerwania wiązań siarka-węgiel i utworzenia nieorganicznej warstwy zawierającej siarkę. Warstwa ta nie jest czystym siarczkiem żelaza, lecz stanowi mieszaninę związków siarka-żelazo i węgiel-tlen. Przedstawiony mechanizm został potwierdzony doświadczalnie przez E. Forbesa i A. Reida [93], którzy badali adsorpcję i reakcje organicznych związków siarki na proszku żelazowym w zakresie temperatur 25-170°C.



Rysunek 2.5.3.1. Mechanizm oddziaływania disulfidów organicznych z powierzchnią żelaza [92]

Reakcje disulfidów i ich przemiany w warunkach tarcia szczegółowo badał S. Płaza ze współpracownikami [94-98]. W badaniach tych stwierdzono, że mechanizm działania disulfidów jest dużo bardziej złożony niż postulował E.S. Forbes. Wiele reakcji zachodzi równolegle a powstałe produkty mogą reagować ze zaktywowaną w warunkach tarcia warstwą wierzchnią żelaza i ulegają dalszym przemianom. Na rys. 2.5.3.2 przedstawiono przebiegi reakcji tribochemicznych, zaproponowane przez S. Płazę [94] dla disulfidu dibenzylu.

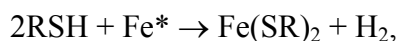


Rysunek 2.5.3.2. Przemiany tribochemiczne disulfidu dibenzylu [94]

Disulfid rozkłada się pod wpływem temperatury do wolnych tiorodników (a) oraz siarki elementarnej i sulfidu (b). Siarka elementarna łatwo reaguje z metalem do FeS (c). Może ona także reagować ponownie z węglowodorami bazy olejowej tworząc siarkowane węglowodory i siarkowodór (d), który reaguje z żelazem do FeS. Cząsteczki disulfidu mogą wchodzić w reakcję z egzoelektronami emitowanymi z warstwy wierzchniej metalu podczas tarcia. W wyniku tej reakcji tworzą się niestrawne anionorodniki (e), które rozkładają się do tiorodników i tioanionów. Tiorodniki mogą reagować z warstwą wierzchnią trących się elementów dając tiolany żelaza (f), odrywać wodór od węglowodorów środka smarowego tworząc tiole (g) lub rekombinować do disulfidu (h). Tiolany w wyniku dalszych reakcji dają siarczek żelaza (i).

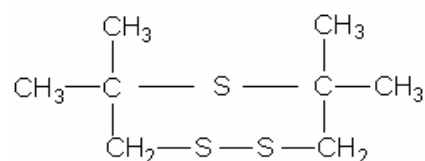
Reakcje organicznych związków siarki szczegółowo analizowane były przez G. Pavelko [97]. Badane były tribochemiczne reakcje pomiędzy tiolami, sulfidami i disulfidami a żelazem. W ich wyniku stwierdzono, że w atmosferze argonu w wa-

runkach tarcia granicznego tiole reagują z warstwą wierzchnią metalu tworząc ditiolany żelaza i sulfidy żelaza (II). Potwierdza to przypuszczenia autora tej pracy, że mechanizm powstawania ditiolanów żelaza ma charakter tribochemiczny, a nie termochemiczny. W reakcjach termochemicznych powstawałby tylko sulfid żelaza, a w wyniku tribochemicznych ditiolan żelaza:



gdzie: R - podstawnik organiczny, Fe* - żelazo zaktywowane mechanicznie. W identycznych warunkach organiczne sulfidy i disulfidy nie tworzą tiolanów, lecz sulfidy żelaza.

Szerokie zastosowanie jako dodatki EP i AW do olejów smarowych znalazły siarkowane olefiny (SO) [83, 100-104], których ogólny wzór chemiczny można przedstawić następująco [101]:

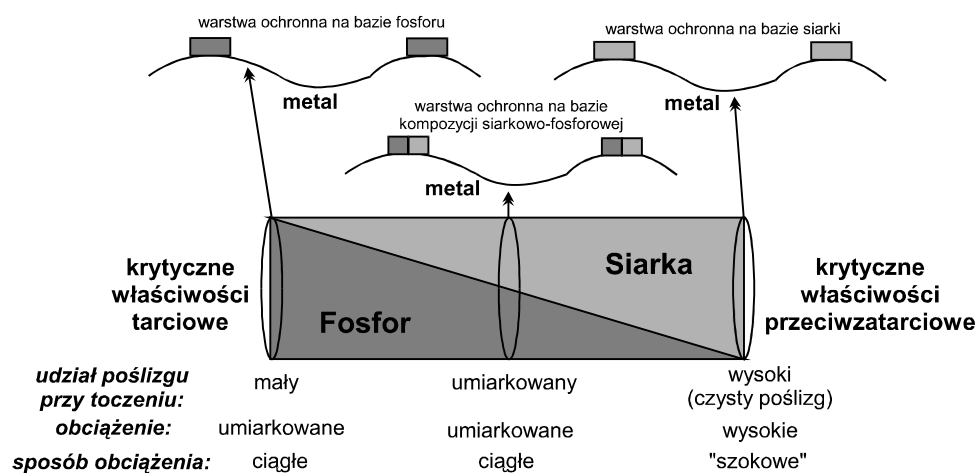


Mechanizm działania przeciwzużyciowego tych związków polega na tworzeniu w wyniku reakcji chemicznej żelaza i SO filmu ochronnego z siarczków, który pokrywa warstwę wierzchnią metalu. Siarkowane olefiny są podobnie jak ZDDP dodatkiem wielofunkcyjnym, charakteryzują się właściwościami przeciwzużyciowymi, przeciwzatarciowymi i przeciwutleniającymi. Są one efektywne nawet w dosyć surowych warunkach np. w temperaturach powyżej 200°C, czy w warunkach zacierania [83]. Ich właściwości przeciwutleniające wynikają z obecności siarki, ale wolna siarka przysparza problemów przy kontakcie tych dodatków z miedzią lub podobnymi metalami. Na zasadzie mechanizmu synergicznego tworzą one z innymi dodatkami kompozycje o bardzo dobrych właściwościach smarnych [102-104]. Efekt synergiczny obserwowany jest także pomiędzy SO a nasiarczaną, azotowaną czy tlenoazotowaną warstwą wierzchnią stali [100, 101]. Przejawia się on wzrostem nośności warstwy smarowej. Przykładowo, bardzo dobre właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe uzyskano w połączeniu siarkowanych olefin i tlenoazotowanej powierzchni stalowej [101]. Takie oddziaływanie przypisywane jest bardziej

równomiernej strukturze i cieńszej warstwie granicznej tworzonej na warstwie wierzchniej trących się elementów.

Dużą skutecznością działania jako dodatki smarnościowe w ekstremalnych warunkach charakteryzują się organiczne związki chloru. Typowym przedstawicielem tej grupy są chlorowane parafiny, zawierające w cząsteczce od 10 do 70% chloru. Ponieważ organiczne związki chloru mają silne działanie korodujące, stosowane są razem z dodatkami antykorozyjnymi. Ze względów ekologicznych oraz szkodliwego działania szczególnie organicznych związków chloru o krótkich łańcuchach, ich stosowanie zostało mocno ograniczone. Po dokładniejszych badaniach, w 1993 roku restrykcje odnoszące się do stosowania i produkcji chlorowanych parafin wycofano i dopuszczono do stosowania parafiny o łańcuchu mającym ponad 13 atomów węgla [57]. P. Kotvis, W. Tysoe i T. Blunt [105, 106] wyróżnili dwa typy przeciwzużyciowego zachowania się dodatków chloroorganicznych. Dla I typu zachowania się związków (chloroform - CHCl_3 , chlorek metylenu - CH_2Cl_2 , 1,4-dichlorobutan - $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$) powyżej pewnego stężenia chloru w oleju następuje ustalenie obciążenia zacierania na pewnym poziomie, tzw. „plateau”. Podczas tarcia z udziałem tych związków tworzy się warstwa chlorków żelaza skoncentrowana szczególnie w miejscach, gdzie znajdują się także duże ilości węgla. Warstwa ta tworzy się w wyniku termicznego rozkładu dodatków. W przypadku II typu zachowania się związków chloru (czterochlorek węgla - CCl_4), ze wzrostem stężenia związku następuje stały wzrost obciążenia zacierania. Utworzony film przeciwzużyciowy z udziałem tego typu związków jest grubszy. Jest też grupa związków wykazujących pośrednie zachowanie się pomiędzy typami I i II (sześciochloroetan - C_2Cl_6). Przy niskich stężeniach w środku smarowym wykazują one działanie przeciwzużyciowe charakterystyczne dla typu I, zaś przy dużych stężeniach - dla typu II. P. Kotvis, W. Tysoe oraz T. Blunt stwierdzili także, że dodatki chloroorganiczne pod wpływem wysokiej temperatury rozkładają się tworząc niejednorodną warstwę, złożoną z chlorku żelaza i małych cząsteczek węgla ($\sim 50 \text{ \AA}$). Ze wzrostem temperatury warstwa ta traci swoje właściwości przeciwzatarciowe, gdyż następuje topnienie chlorku żelaza. W temperaturach przewyższających temperaturę topnienia FeCl_2 (680°C) na powierzchni tworzy się węgiel żelaza, który wykazuje działanie przeciwzatarciowe. Stosunkowo niska temperatura topnienia chlorku żelaza stanowi ograniczenie stosowania dodatków chlorowych.

W praktyce często stosuje się kombinację dwóch aktywnych pierwiastków np. fosfor-siarka czy siarka-chlor. Takie połączenie daje znacznie lepsze efekty smarnościowe niż zastosowanie pojedynczego pierwiastka aktywnego. Ze względu na niestabilność związków chloru szerokie zastosowanie znalazło połączenie fosfor-siarka [19, 107]. Na rys. 2.5.3.3 przedstawiono schematycznie model zależności składu warstwy ochronnej od warunków tarcia.



Rysunek 2.5.3.3. Zależność składu chemicznego warstwy siarkowo-fosforowej w śladzie zużycia od obciążenia i poślizgu [19].

Takie połączenie dwóch pierwiastków, jakimi są siarka i fosfor, jest bardzo efektywne. W ekstremalnych warunkach (wysokie obciążenia i duże prędkości) przed zatarciem węzeł chroni warstwa siarkowa, natomiast w warunkach normalnej pracy maszyny (niższe obciążenia) za niższy współczynnik tarcia i mniejsze zużycie odpowiada warstwa fosforowa [19].

2.6. Wpływ dodatków smarnościowych na elementy wężła tarcia

Przy stosowaniu dodatków zawierających pierwiastki aktywne należy mieć na względzie fakt, że mogą one mieć także niekorzystny wpływ na elementy wężła tarcia, np. na wielkość zużycia [108]. Niekorzystne działanie związków aktywnych chemicznie stwierdzono między innymi na trwałość zmęczeniową elementów wężła tarcia. Przy czym to niekorzystne działanie na zużycie zmęczeniowe nie jest jednoznaczne, gdyż dane literaturowe na ten temat są sprzeczne. A. Torrance, J. Morgan i G. Wan [107] badali wpływ handlowego pakietu EP zawierającego dodatek na bazie związku siarkowo-fosforowego na trwałość zmęczeniową elementów wężła.

Stwierdzili, że obecność w środku smarowym dodatków typu EP powoduje wygładzenie i zmniejszenie średnicy śladu zużycia, ale redukuje czas trwałości elementów węzła L_{10} (czas, po którym następuje uszkodzenie 10% populacji trących się elementów) oraz nachylenie krzywej Weibulla (krzywa charakteryzująca dynamikę wzrostu uszkodzeń). Obniżenie trwałości zmęczeniowej tłumaczone jest mechanochemiczną formą zużywania na skutek adsorpcji związków aktywnych tribologicznie w mikroszczelinach, oraz propagację tych szczelin pod wpływem nacisków. Trwałość zmęczeniowa jest ściśle zależna od rodzaju dodatku, jego stężenia i warunków pracy węzła [28, 107]. Z kolei D. Kolář, M. Libera i W. Waligóra [109] doszli do zupełnie innych wniosków. Badali oni wpływ dodatku smarnościowego EP (roztwór 3,5% dodatku ELKO 7) do oleju przekładniowego na trwałość zmęczeniową elementów wykonanych ze stali łożyskowej. W wyniku tych prac nie stwierdzili istotnych różnic między trwałością umowną L_{10} różnie smarowanych elementów. Natomiast oczekiwana trwałość elementów smarowanych olejem zawierającym dodatek była o około 70% wyższa niż smarowanych olejem bez dodatku.

Korzystny wpływ dodatków aktywnych tribologicznie na trwałość umowną elementów skojarzenia L_{10} stwierdzili zarówno Y. Wang, J. Fernandez i D. Cuervo [110], jak i D. Townsend i E. Zaretsky [111]. W pracach tych stwierdzono, że 2% zawartość ZDDP w oleju [109] oraz zawierające fosfor dodatki EP [111] podwyższają tę wielkość, natomiast związki siarki nie mają istotnego wpływu na trwałość zmęczeniową [112].

Również sprzeczne dane literaturowe odnotowuje się na temat wpływu dodatków na zużycie frettingowe. Przykładowo Y. Qiu i B. Roylance [112] badali siarkowane i fosforosiarkowane związki organiczne i stwierdzili ich pozytywny wpływ przy redukcji tarcia i zużycia frettingowego. Efekt ten tłumaczony jest obecnością na powierzchni tarcia cienkich warstewek depozytowych, utworzonych przez dodatki. Z kolei A. Neyman [113] badał wpływ Acoroxu 880 (ZDDP) na zużycie frettingowe. Stwierdził on, że zawartość tego dodatku w smarze mineralnym jak i syntetycznym do ok. 1% ZDDP nie wpłynęła istotnie na zmian własności środka smarowego w porównaniu do smaru czystego. Zwiększenie zawartości dodatku do ok. 2% powodowało zwiększenie zużycia o ok. 70%, na skutek aktywności chemicznej dodatku.

2.7. Wzajemne oddziaływania pomiędzy dodatkami

Oleje smarowe są kompozycjami wielu dodatków uszlachetniających. Właściwości tribologiczne olejów zawierających pojedyncze dodatki mogą być odmienne, niż stwierdzone dla środków smarowych z kilkoma dodatkami. Mechanizmy działania pojedynczych dodatków są dość złożone i nie zawsze poznane w stopniu wystarczającym, natomiast układ wieloskładnikowy dodatkowo te mechanizmy komplikuje. Wzajemne oddziaływania pomiędzy dodatkami mogą w różnym stopniu wpływać na przebieg reakcji tribochemicznych i są wciąż przedmiotem badań [102-104, 113-122]. Dodatki uszlachetniające do olejów mogą swoje działanie wzajemnie wzmacniać (synergizm) lub osłabiać (antagonizm). I tak np. w układach binarnych antyutleniacz-antyutleniacz czy dodatek AW/EP-AW/EP obserwuje się przeważnie efekt synergicznego oddziaływania (ale nie jest to regułą [123]), zaś w układzie inhibitor korozji-EP oraz FM-EP - efekt antagonistyczny [57]. W przypadku dodatków smarowościowych dobre efekty synergicznego oddziaływania obserwuje się przy łączeniu związków siarkowych z dodatkami chlorowcoorganicznymi [57], zaś przeciwne przy łączeniu z aminami (dyspersanty) [118]. Istotne znaczenie we wzajemnych oddziaływaniach dodatków ma ich budowa przestrzenna [124], stopień oddziaływania pomiędzy poszczególnymi dodatkami, współzawodnictwo i współoddziaływanie między nimi w procesie adsorpcji na warstwie wierzchniej metalu, a także struktury tworzone przez dodatki w oleju [57, 112].

2.8. Podsumowanie analizy stanu wiedzy

W układzie współpracujących elementów maszyn czy urządzeń nieuniknionym procesem jest zużywanie tych elementów. Formy, jakie może przybierać zużycie są różnorodne, przy czym najczęściej mamy do czynienia z zachodzącymi jednocześnie kilkoma jego rodzajami. Najbardziej niebezpieczną, określaną często jako katastroficzną, formą zużycia jest zacieranie, które w konsekwencji może doprowadzić do zatarcia wężła.

Jednym ze sposobów zapobiegania negatywnym skutkom bezpośredniego kontaktu pomiędzy trącymi się elementami jest odpowiedni dobór składu środka smarowego, a w szczególności dodatków uszlachetniających, o właściwościach przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych. Dodatki te zawierają w swojej strukturze pier-

wiastki (np. S, P, Cl), które w warunkach panujących w pracującym węźle (temperatura, naciski), aktywnie reagują z warstwą wierzchnią metalu. Ich przemianom chemicznym poświęconych jest wiele prac badawczych.

Właściwości przeciwzatarciowe ocenia się powszechnie za pomocą znormalizowanego parametru P_t (obciążenia zacierającego), charakteryzującego trwałość filmu smarowego. Ale o właściwościach przeciwzatarciowych systemu tribologicznego decyduje nie tylko trwałość tego filmu. Istotna jest także odporność, zmodyfikowanej chemicznie przez składniki oleju, warstwy wierzchniej na zużywanie w warunkach zacierania. Znormalizowane metody w przeważającej części przypadków nie pozwalają na ocenę właściwości tej zmodyfikowanej warstwy wierzchniej. W tych nielicznych, które to umożliwiają, badania trwałości filmu smarowego oraz badania tarcia w warunkach zacierania sprowadzają się do wykonywania różnych testów przy użyciu różnych urządzeń i elementów testowych. Taki sposób badania utrudnia porównywanie środków smarowych, gdyż warunki tworzenia warstwy zmodyfikowanej w każdym z tych testów są odmienne. Z tego powodu nie jest możliwa jednoczesna ocena wpływu oleju na trwałość filmu smarowego i odporność na zacieranie modyfikowanej z jego udziałem warstwy wierzchniej. Ponadto, metody powszechnie przyjęte do badania właściwości przeciwzatarciowych nie zawsze różnicują nowoczesne środki smarowe i dlatego poszukuje się nowych metod badawczych. Opracowanie w Instytucie Technologii Eksploatacji - PIB w Radomiu aparatu czterokulowego z liniowym przyrostem obciążenia testowego węzła tarcia stworzyło taką możliwość. Aparat ten oraz związana z nim metoda badania w warunkach zacierania umożliwia rozróżnienie właściwości smarnych olejów, których nie różnicował parametr P_t przyjęty w normie.

3. TEZA I CEL PRACY

Na podstawie analizy stanu wiedzy, dotyczącej środków smarowych oraz procesów zużywania i zacierania, sformułowano **tezę** niniejszej pracy:

Racjonalny dobór środków smarowych do stalowych węzłów tarcia jest możliwy przez ocenę:

- *trwałości tworzonej przez nie warstwy smarowej,*
 - *trwałości zmodyfikowanej przez te smary warstwy wierzchniej,*
- dokonywaną na podstawie przebiegu oporów tarcia w jednym cyklu badawczym, przy narastającym obciążeniu węzła tarcia z elementami testowymi tworzącymi styk skoncentrowany.*

Celem pracy jest sposób oceny wpływu składu środka smarowego na skuteczność smarowania oraz przeciwdziałanie zacieraniu stalowych węzłów tarcia tworzących styk skoncentrowany.

Weryfikacja postawionej tezy wymaga przeprowadzenia prac badawczych, których schemat przedstawiono na **rys. 3.1**.

Słuszność tezy będzie udowodniona, jeżeli zostaną zweryfikowane następujące hipotezy:

1. dobór lub modyfikowanie składu środków smarowych w celu zwiększenia trwałości warstwy smarowej może spowodować pogorszenie odporności węzłów tarcia na zacieranie,

i na odwrót:

2. dobór lub modyfikowanie składu środków smarowych w celu zwiększenia skuteczności ich oddziaływań przeciwzatarciowych może skutkować obniżeniem trwałości warstwy smarowej,

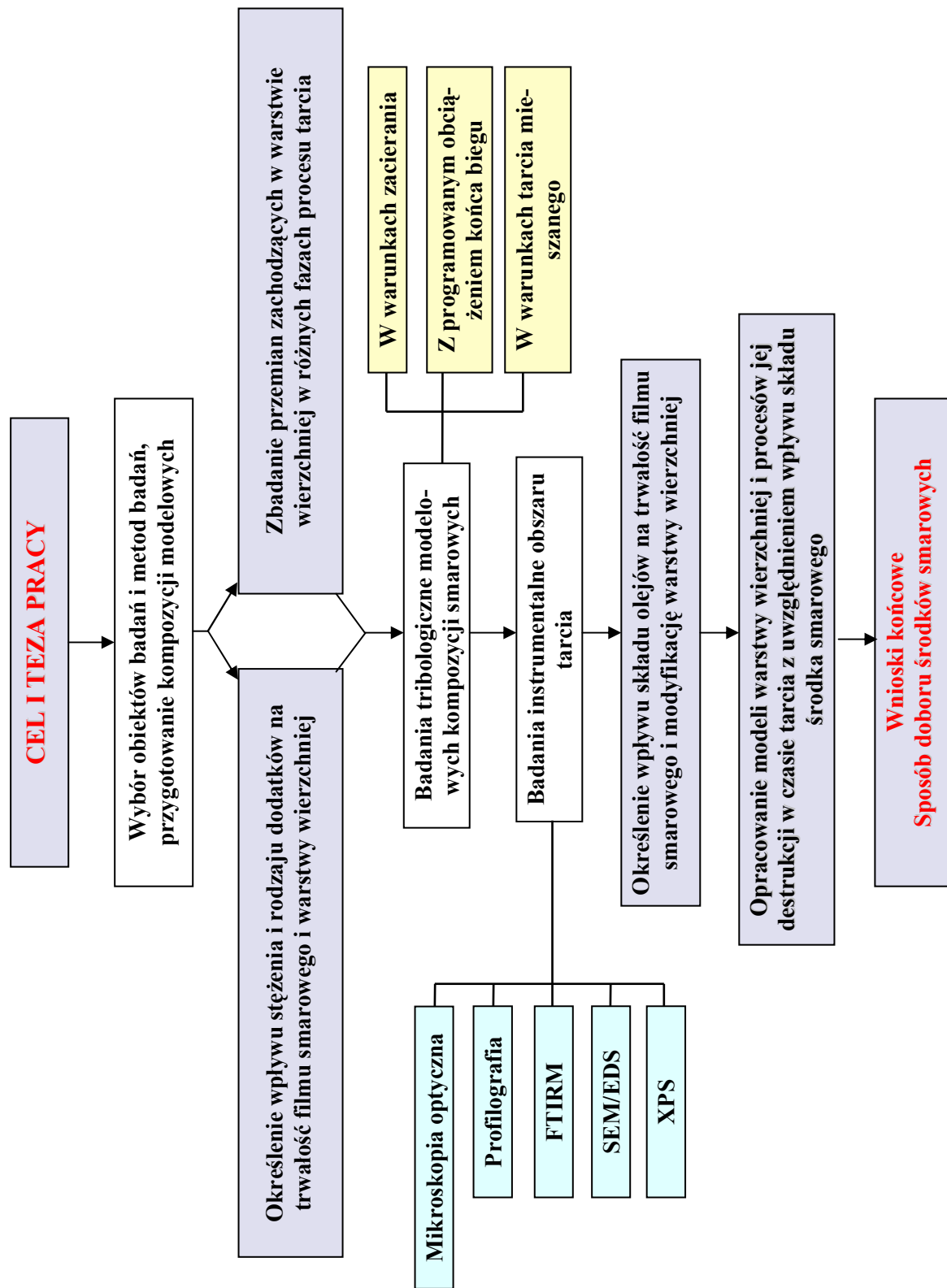
a także, iż:

3. możliwa jest poprawa właściwości tribologicznych węzłów tarcia przez dobór takich środków smarowych, które umożliwiają zwiększenie zarówno trwałości warstwy smarowej, jak i odporności elementów tworzących węzeł tarcia na zacieranie.

W celu zweryfikowania pierwszej i drugiej hipotezy zostaną przeprowadzone badania tribologiczne modelowych kompozycji smarowych przy użyciu zmodyfikowanego aparatu czterokulowego oraz różnorodnych technik instrumentalnych dla

oceny przebiegu i skutków procesu tarcia i smarowania, w tym w szczególności dotyczące możliwości określenia, w jednym teście, warunków przzerwania warstwy smarowej oraz oceny wpływu środków smarowych na destrukcję warstwy wierzchniej na skutek zacierania.

W celu zweryfikowania trzeciej hipotezy będą opracowane modele warstwy wierzchniej i procesów jej destrukcji w czasie tarcia z uwzględnieniem wpływu środka smarowego oraz dokonana będzie ich egzemplifikacja poprzez eksperymentalne badania modelowych kompozycji smarowych.



Rysunek 3.1 Schematyczne przedstawienie planu realizacji pracy

4. OBIEKTY I METODY BADAŃ

4.1. Obiekty badań

Dokonano przeglądu stosowanych do produkcji środków smarowych olejów bazowych. W jego wyniku stwierdzono, że ze względu na koszty uzyskania i uniwersalność największe zastosowanie mają oleje mineralne pochodzenia naftowego. Z grupy mineralnych baz olejowych wytypowano olej SN-400, który jest olejem podstawowym, powszechnie stosowanym między innymi do produkcji olejów silnikowych, przemysłowych i smarów technicznych.

Przeprowadzono również rozpoznanie dodatków uszlachetniających o działaniu przeciwzużyciowym i przeciwzatarciowym, stosowanych do środków smarowych. W wyniku tego rozpoznania wytypowano powszechnie stosowane pakiety dodatków smarnościowych o działaniu przeciwzużyciowym i przeciwzatarciowym, które w pracy oznaczono symbolami od D1 do D7. Przy ich wyborze kierowano się między innymi rodzajem i zawartością pierwiastków aktywnych (**tab. 4.1.1**). Przez pierwiastki aktywne rozumiane są te pierwiastki, które w warunkach tarcia wchodzi w reakcje z warstwą wierzchnią metalu, tworząc związki chroniące przed zużyciem.

Tabela 4.1.1. Zawartość pierwiastków aktywnych w badanych pakietach dodatków AW/EP – wg danych producentów

Symbol pakietu dodatku	Zawartość pierwiastka aktywnego w pakiecie [% wag.]				
	S	P	N	B	Cl
D1	0,52	0,20	0,75	0,09	-
D2	14,5	6,8	-	-	-
D3	39,7	0,75	-	-	-
D4	22,4	1,56	-	-	0,03
D5	31,8	1,72	0,94	-	-
D6	20	-	-	-	21
D7	10,5	-	-	-	-

Pakiet D1 nie ma typowego zastosowania jako dodatek AW/EP do układów podlegających obciążeniom podczas pracy, lecz jest pakietem smarnościowym, przeznaczonym do olejów pracujących w przekładniach hydrokinetycznych, a więc pod-

dawanych nieznacznym wymuszeniem. W pracy stosowano go w celu oceny wpływu minimalnej zawartości pierwiastków aktywnych na właściwości kompozycji smarowej. Dodatek D2 oparty jest na dialkyloditiofosforanie cynku (ZDDP), dodatek D7 na siarkowanych estrach kwasów tłuszczowych, zaś pozostałe dodatki to siarkowano-fosforowane lub siarkowano-chlorowane związki organiczne, których skład jest strzeżony przez producentów.

Modelowe kompozycje smarowe przygotowywano w warunkach laboratoryjnych poprzez wprowadzenie do oleju bazowego odpowiedniej ilości dodatku i homogenizację składników. Ponieważ w ostatnich latach coraz większą uwagę przykładano do ograniczenia w olejach ilości dodatków smarnościowych ze względu na ich szkodliwość ekologiczną, zbadano skuteczność stosowania kompozycji zawierających również mniejsze ilości dodatków (od 0,5% wag. do 7,5% wag.). Ilość dodatków w kompozycjach zmieniano skokowo.

4.2. Testy tribologiczne

Badania tribologiczne można prowadzić za pomocą testerów w warunkach laboratoryjnych lub za pomocą maszyn i urządzeń w warunkach eksploatacyjnych. W badaniach laboratoryjnych często dąży się do modelowania rzeczywistych warunków pracy skojarzenia, co pozwala później wnioskować o zachowaniu się systemu tribologicznego w warunkach eksploatacji. Podstawową zaletą tego typu badań jest ich niski koszt.

Do oceny środków smarowych stosowane są zarówno metody znormalizowane [49, 125-127] jak i metody własne [17, 49]. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych testerów tribologicznych stosowanych do badania właściwości smarnych olejów i smarów jest aparat czterokulowy [13, 64], dlatego ten typ aparatu został wybrany do realizacji badań przewidzianych w pracy.

Ze względu na specyfikę badań założonych w pracy (badanie wpływu składu środka smarowego zarówno na trwałość filmu smarowego jak i odporność warstwy wierzchniej na zacieranie) badania przeprowadzono za pomocą zmodyfikowanego aparatu czterokulowego (T-02), zaprojektowanego i wykonanego w Zakładzie Tribologii ITeE-PIB w Radomiu. Zasada działania aparatu i szczegółowy opis metody

zostały przedstawione w rozdz. 2.2.3, dlatego poniżej jedynie przypomniano oznaczane parametry i podano warunki prowadzenia testów badawczych.

Elementy testowe stanowiły kulki wykonane ze stali łożyskowej ŁH 15 (materiału powszechnie stosowanego do konstrukcji węzłów tarcia, zalecanego przez wszystkie normy oparte o aparat czterokulowy) o średnicy ok. 12,7 mm, chropowości powierzchni $R_a = 0,032 \mu\text{m}$ i twardości 60-65 HRC. Wszystkie kulki przed przystąpieniem do testów myto w benzynie ekstrakcyjnej w myjce ultradźwiękowej. Dla każdego środka smarowego przeprowadzano co najmniej trzy biegi badawcze.

Po przeprowadzonych testach tribologicznych mierzono średnicę śladów tarcia powstałych na elementach testowych. Pomiarów dokonywano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon (Japonia) MM-40. Średnicę mierzono na trzech kulkach z danego biegu równolegle i prostopadle do śladów tarcia, a następnie liczone średnią arytmetyczną, którą przyjmowano za średnią średnicę śladu w danym biegu badawczym.

4.2.1. Badanie właściwości modelowych kompozycji smarowych w warunkach zacierania

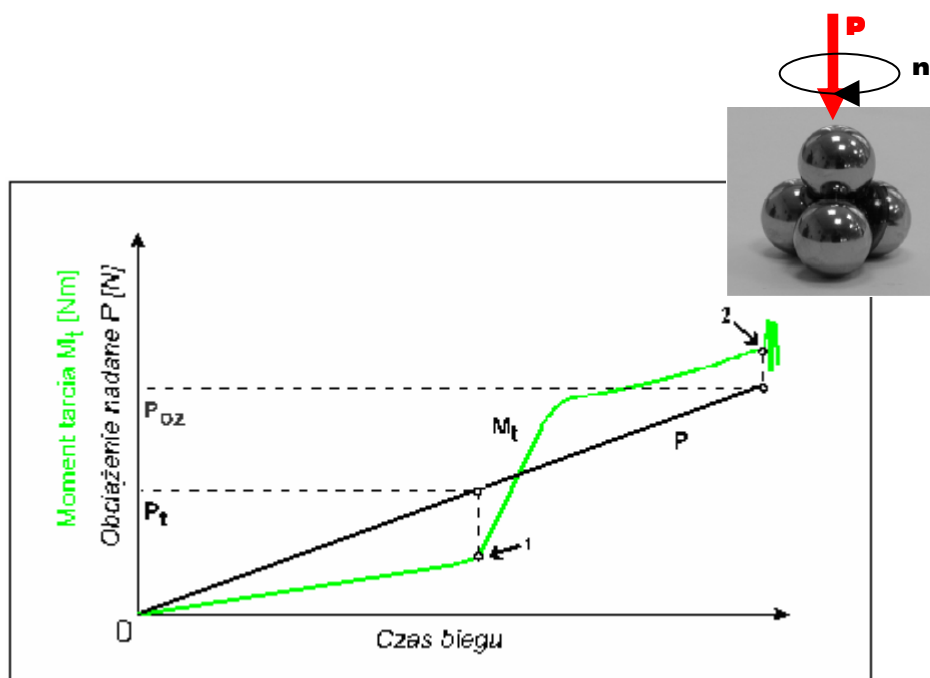
Oceny właściwości smarnych w warunkach zacierania badanych kompozycji olejowych dokonywano na podstawie:

- wartości parametru znormalizowanego - *obciążenia zacierającego* (P_t). Wartość P_t (punkt 1 na krzywej momentu tarcia (M_t) – **rys. 4.2.1.1**) odzwierciedla zdolność filmu smarowego do przenoszenia obciążeń. W zastosowanej w pracy metodzie badania środków smarowych (w odróżnieniu od metody klasycznej), po osiągnięciu P_t (przerwaniu ciągłości filmu smarowego) test jest kontynuowany w warunkach zacierania, tzn. przy braku oleju pomiędzy trącymi się elementami, i rejestrowane są zmiany momentu tarcia (patrz rozdz. 2.2.3);
- wartości *granicznego nacisku zatarcia* (p_{oz}), obliczanego według następującej zależności [17, 27]:

$$p_{oz} = 0,52 \frac{P_{oz}}{d^2} \quad [\text{N mm}^{-2}];$$

gdzie: d - średnia średnica śladu zużycia na trzech kulkach testowych, P_{oz} – *graniczne obciążenie zatarcia* (obciążenie, przy którym następuje zatarcie (unieruchomienie węzła testowego) lub maksymalne, możliwe obciążenie testowego węzła tarcia) – punkt 2 na krzywej M_t (rys. 4.2.1.1). W metodzie tej zatarcie następuje wtedy, gdy wartość momentu tarcia przekroczy 10 Nm. Jeżeli podczas testu nie dojdzie do zatarcia, to za wartość P_{oz} przyjmuje się maksymalne osiągnięte obciążenie węzła tarcia, wynoszące 7,2 kN. Ponieważ w warunkach testu praktycznie wszystkie parametry, z wyjątkiem składu oleju są stałe, przyjęto, że p_{oz} charakteryzuje odporność zmodyfikowanej chemicznie podczas tarcia warstwy wierzchniej na zacieranie i zużywanie;

- przebiegu krzywych zmian momentu tarcia.



Rysunek 4.2.1.1. Przebieg zmian momentu tarcia M_t w funkcji czasu badania przy liniowo narastającym obciążeniu P

Ponieważ parametry P_t i p_{oz} w swojej nazwie zawierają podobnie brzmiące człony („zacierające” i „zatarcia”), może to utrudniać czytelność opisów badań. Jak opisano w rozdz. 2.2.3, wartość P_t odpowiada obciążeniu, przy którym gwałtownie rośnie moment tarcia na skutek przerwania ciągłości warstwy granicznej (filmu smarowego). Dlatego na potrzeby niniejszej pracy parametr P_t , który wg normy ma niezbyt fortunną nazwę *obciążenie zacierające* (niefortunna, ponieważ po jego przekro-

czeniu nie zawsze rozpoczyna się proces prowadzący do zatarcia) nazwano **trwałością filmu smarowego**.

Jak opisano w rozdz. 2.2.1 istnieje wiele definicji zatarcia i zacierania. Ponieważ badania właściwości przeciwwzatarciowych w niniejszej pracy prowadzono z wykorzystaniem metody z narastającym obciążeniem, dlatego przyjęto definicję *zatarcia* podyktowaną tą metodą. Mianowicie, **zatarcie** następuje wtedy, gdy wartość momentu tarcia przekroczy 10 Nm.

Badanie właściwości modelowych kompozycji smarowych w warunkach zacierania przeprowadzono przy parametrach pracy węzła testowego założonych w opracowanej metodzie [128]:

- prędkość obrotowa wrzeciona 500 ± 20 obr/min,
- prędkość poślizgu 0,19 m/s,
- szybkość narastania obciążenia 409 N/s,
- obciążenie maksymalne 7200 ± 100 N,
- temperatura otoczenia.

4.2.2. Testy tribologiczne w warunkach tarcia mieszane

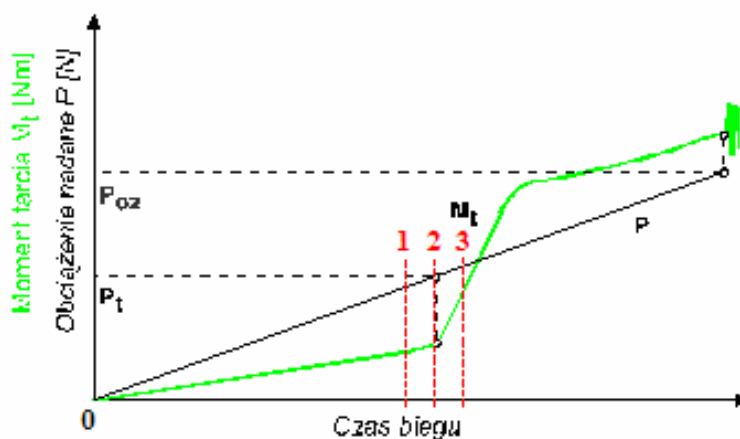
W celu zbadania przemian zachodzących w warstwie wierzchniej w stabilnych warunkach tarcia (stałe obciążenie i tym samym względna równowaga pomiędzy modyfikacją warstwy wierzchniej i jej zużyciem), przeprowadzono testy tribologiczne w warunkach tarcia mieszane. Testy te wykonano za pomocą aparatu czterokulowego T-02 zgodnie z metodyką określoną w PN-76/C-04147 [42], z modyfikacją warunków testów przewidzianą w WTWT-94/MPS-025 [129] przy następujących parametrach:

- obciążenie 392 N (40 kG),
- czas biegu 3600 s,
- prędkość obrotowa 500 obr/min.

4.2.3. Biegi badawcze z programowanym obciążeniem

W celu zbadania specyfiki przemian zachodzących w warstwie wierzchniej podczas zanikania filmu smarowego i inicjacji zacierania, przeprowadzono testy tribologiczne

nie z programowanym obciążeniem. Warunki badań były analogiczne jak w przypadku badania właściwości środków smarowych w warunkach liniowo narastającego obciążenia. Jediną różnicę stanowiło to, że testu nie prowadzono do końca, lecz przerywano po określonym czasie biegu, co przedstawiono schematycznie na rys. 4.2.3.1. Testy przerywano trzykrotnie: 1 – przy obciążeniu niższym o 400 N od obciążenia powodującego przerwanie filmu smarowego, 2 – przy obciążeniu powodującym przerwanie filmu smarowego i 3 – przy obciążeniu o 400 N wyższym od obciążenia powodującego przerwanie filmu smarowego.



Rysunek 4.2.3.1. Schemat prowadzenia biegów z programowanym obciążeniem za pomocą aparatu czterokulowego T-02

4.3. Analiza powierzchniowa śladów tarcia

Aby wyjaśnić zachowania tribologiczne badanych środków smarowych poprzez opis związanych z tym przemian, które zachodzą w styku tarciovym z udziałem smaru, przeprowadzono analizy instrumentalne warstwy wierzchniej powstałych śladów tarcia. Stosowano następujące techniki:

- w celu zbadania wyglądu śladu tarcia oraz stwierdzenia jakie pierwiastki i w jakich ilościach odkładają się na powierzchni tarcia w zależności od składu środka smarowego (rodzaj i ilość dodatku smarnościowego) oraz warunków pracy węzła – skaningową mikroskopię elektronową z rentgenowskim mikroanalizatorem z dyspersją energii (SEM/EDS);

- w celu stwierdzenia, czy na powierzchni śladów powstaje warstwa złożona ze związków organicznych i identyfikacji wchodzących w jej skład grup chemicznych – mikrospektrofotometrię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIRM);
- w celu zbadania, czy pierwiastki wchodzące w skład oleju odkładają się tylko na powierzchni, czy także reagują z materiałem trących się elementów w głębszych warstwach oraz w celu identyfikacji związków chemicznych w jakich te pierwiastki się znajdują – rentgenowską spektroskopię fotoelektronową (XPS);
- w celu zbadania stopnia zdeformowania na skutek odkształceń plastycznych, szczepień itp. – profilografię powierzchni.

4.3.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa z rentgenowskim mikroanalizatorem z dyspersją energii

Skaningowa mikroskopia elektronowa (*SEM - ang. Scanning Elektron Microscopy*) umożliwia obserwację warstwy wierzchniej próbki. Z kolei mikroanalizator z dyspersją energii (*EDS - ang. Energy Dispersion Spectroscopy*) służy do ilościowej i jakościowej identyfikacji pierwiastków obecnych na powierzchni próbki. Dzięki dużej rozdzielczości przestrzennej i doskonałej głębi ostrości SEM możliwe jest obrazowanie morfologii warstwy wierzchniej o znacznej chropowatości [130] między innymi śladów tarcia [62, 131]. Zasada działania polega na bombardowaniu wybranego obszaru próbki skupioną wiązką elektronów. Powoduje to emisję elektronów wtórnych (wykorzystywanych do obserwacji warstwy wierzchniej) lub promieniowania rentgenowskiego (służącego do analizy pierwiastków) [132]. Emisja elektronów wtórnych z warstwy wierzchniej uzależniona jest od kąta padania wiązki elektronów, a ta z kolei zależy od topografii próbki. Wiązka elektronów padająca na próbkę powoduje wybitcie elektronu z powłoki i zastąpienie powstałej luki elektronem, znajdującym się na dalszej powłoce. Różnica energii między poziomami energetycznymi atomu zostaje wyemitowana w postaci promieniowania rentgenowskiego o długości fali, charakterystycznej dla danego pierwiastka.

Uzyskiwanie map rozkładu powierzchniowego pierwiastków polega na ustawieniu detektora EDS na wybraną linię promieniowania rentgenowskiego, charakte-

rystyczną dla danego pierwiastka, i skanowaniu warstwy wierzchniej badanej próbki wiązką elektronów.

Do badań SEM/EDS warstwy wierzchniej śladów tarcia na kulkach zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy typu S-2460N firmy Hitachi (Japonia) z mikroanalizatorem rentgenowskim Voyager 3050 firmy NORAN Instruments (USA). Przed przystąpieniem do badań próbki myto w myjce ultradźwiękowej w n-heksanie. Analizy prowadzono w próżni (ok. 10^{-3} Pa) przy napięciu przyspieszającym 15 kV i prądzie wiązki 0,2 nA, kąt odbioru wynosił 25° . Widma EDS rejestrowano w trzech miejscach śladu tarcia z powierzchni $122 \times 49 \mu\text{m}$.

4.3.2. Mikrospektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera

Mikroskopię w podczerwieni (*FTIRM* - ang. *Fourier Transform Infrared Microspectrophotometry*) zastosowano do analizy warstwy wierzchniej śladów tarcia [133, 134]. Technika ta umożliwia wykrycie związków organicznych, które odłożyły się podczas tarcia w styku elementów skojarzenia. Zaletą metody jest nieniszczący pomiar oraz możliwość bezpośredniego użycia do analizy elementów węzła.

Zasada analizy polega na porównaniu widma tła (otoczenia) z widmem próbki. Organiczny związek chemiczny złożony jest z różnych grup chemicznych np.: CH_3 -, CH_2 -, CH -, C-C , C=C , C-S itd. Analiza IR pozwala identyfikować te grupy, przy czym analizowana jest sumaryczna liczba grup niezależnie od tego, czy badany jest pojedynczy związek czy mieszanina. W każdej grupie atomy względem siebie wykonują złożone drgania, które można rozłożyć na kilka drgań podstawowych np.: rozciągające, zginające, nożycowe. Takie drganie posiada ściśle określoną energię. Jeżeli badany związek, który umieszcza się w specjalnej kuwecie, naświetlimy promieniowaniem podczerwonym w pełnym zakresie, to grupy chemiczne zaabsorbują z tego zakresu charakterystyczne dla siebie pasma dając na spektrogramie (wykresie widma) piki. Odczytując z wykresu długość pochłoniętej fali (energii) można ją następnie porównać z wartościami w tablicach korelacyjnych oraz danych literaturowych i tym samym przyporządkować ją grupie chemicznej [135-140].

Analizę związków organicznych odłożonych w śladach tarcia przeprowadzono techniką odbiciową (promień IR przechodzi przez badaną próbkę - warstwę organiczną - i odbija się od powierzchni metalicznej) za pomocą mikrospektrofotometru

FTIR i-Series™ firmy Perkin Elmer (Szwajcaria), wyposażonego w detektor MCT (*ang. mercury-cadmium-telluride*) w zakresie liczb falowych 4000-700 cm⁻¹, szczelnie 35x35 μm i liczbie skanowań w punkcie 50. Przed analizą kulki myto w myjce ultradźwiękowej w n-heksanie i suszono na wolnym powietrzu.

Przed analizą kulki myto w myjce ultradźwiękowej w n-heksanie i suszono na wolnym powietrzu.

4.3.3. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (*XPS – ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) jest bardzo czułą techniką badania składu chemicznego i otoczenia chemicznego pierwiastków w samym materiale, jak i zaadsorbowanych na jego warstwie wierzchniej związków. Jest to metoda niedestrukcyjna. Polega ona na wybiciu elektronu z zewnętrznej lub wewnętrznej powłoki elektronowej, w wyniku wzajemnego oddziaływania czynnika jonizującego (strumień fotonów o odpowiedniej energii) z atomem, i pomiarze jego energii kinetycznej. Nadmiar energii jest uwalniany w postaci kwantu promieniowania rentgenowskiego. Na podstawie pomiaru energii kinetycznej fotoelektronów (która jest różna dla różnych pierwiastków) można obliczyć energię wiązań elektronów na poszczególnych orbitalach, a tym samym wnioskować o naturze wiązań chemicznych w cząsteczce.

Energia wiązania jest wielkością charakterystyczną dla elektronu danego pierwiastka i może służyć do jego identyfikacji. Na podstawie elektronowego widma energetycznego można wnioskować nie tylko o składzie, ale również o otoczeniu chemicznym atomu, ponieważ każdy rodzaj wiązań chemicznych wpływa na energię wiązania elektronów w atomie. Miarą zmiany energii orbitali jest przesunięcie chemiczne, które wyraża się różnicą w położeniu linii widmowych elektronów tego samego rodzaju w dwóch atomach tego samego pierwiastka, znajdujących się w różnych otoczeniach chemicznych – jeden w danym związku chemicznym, a drugi – w prostej cząsteczce, będącej substancją odniesienia. Im większa jest elektroujemność sąsiadujących atomów, tym większa jest energia wiązania elektronu z jego własnym atomem (następuje rozszczenie linii) [141]. Za pomocą tej metody można wykryć praktycznie wszystkie pierwiastki, znajdujące się w badanej substancji, określić stosunek udziału poszczególnych atomów, ustalić stopień utlenienia pierwiastka

oraz określić strukturę cząsteczki (wnioskować o naturze wiązań chemicznych w cząsteczce) na podstawie badania energii wiązań elektronów w atomie.

W metodzie XPS możliwe jest usuwanie warstw powierzchniowych próbki za pomocą bombardowania jonami argonu lub innego pierwiastka [141] i analizowanie kolejnej warstwy. W przeprowadzonych badaniach analizowaną powierzchnię czyszczono dwukrotnie.

Analizę warstwy wierzchniej za pomocą metody XPS przeprowadzono w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Badania przeprowadzono przy użyciu Wielofunkcyjnego Spektrometru Elektronów firmy Physical Electronics PHI 5700/660. Widma fotoelektronów poszczególnych pierwiastków rejestrowano z obszaru o średnicy 0,4 mm, przy użyciu monochromatycznego promieniowania Al K α o energii 1486.6 eV. Podczas analizy składu elementarnego kulek, rejestrowano dwa rodzaje widm fotoelektronów: widma przeglądowe i widma szczegółowe wybranych pierwiastków. Przeglądowe widma XPS rejestrowano w szerokim zakresie energii wiązania od -2 eV do 1400 eV z wyjściowej warstwy wierzchniej kulki i warstwy wierzchniej poddanej trawieniu (po zakończeniu badania rozkładu pierwiastków w głąb materiału). Na podstawie tych widm wykonywano analizę ilościową składu pierwiastkowego. Szczegółowe widma XPS rejestrowano po każdym etapie trawienia jonowego, determinowanego czasem. Widma te posłużyły do określenia zmian udziału poszczególnych pierwiastków w głąb materiału (tzw. profile wgłębne). W pierwszym etapie, w celu uzyskania szczegółowej charakterystyki warstwy wierzchniej, próbka była trawiona (pufferowana) na małej głębokości przy użyciu jonów Ar⁺ o energii 2 keV. Następnie, w celu przyspieszenia procesu trawienia, zwiększano energię jonów argonu do 4 keV. W ten sposób uzyskiwano dwa profile wgłębne, z czego drugi był kontynuacją pierwszego. Na każdy z profili składało się wiele cykli pufferowania i rejestracji widm szczegółowych. Prąd trawienia, obejmujący obszar badania, wynosił ok. 500 nA. Skład chemiczny został ustalony poprzez całkowanie odpowiednich pasm emisyjnych przy użyciu programu MULTIPAK firmy Physical Electronics.

Dane uzyskane na podstawie badań XPS wykorzystano do identyfikacji pierwiastków i ich otoczenia w oparciu o dane literaturowe [131, 142-150].

4.3.4. Profilografia powierzchni

Badania profili powierzchni przeprowadzono za pomocą profilografu igłowego *T-2000 Turbo* (prod. Hommel, Niemcy), wyposażonego w stolik, którego ruch zsynchronizowano z przesuwem czujnika. Skanowanie wybranych odcinków badanych powierzchni, o długości ok. 2 mm, wykonywano z prędkością 0,2 mm/s, w zakresie zmian wysokości położenia igły 20 μm, z zastosowaniem czujnika igłowego *TKL 100/17*. Pomiar profilograficzny na elementach testowych prowadzono w kierunku prostopadłym do kierunku poślizgu.

4.4. Statystyczna ocena wyników badań

Ponieważ podczas przeprowadzania pomiarów mogą występować błędy systematyczne, przypadkowe i grubo wyniki testów tribologicznych oceniano statystycznie [151, 152]. Analizę przeprowadzono w następujący sposób:

- W celu wykrycia wyników obarczonych błędem grubym zastosowano test Q-Dixona. Test Q-Dixona służy do analizy wartości najmniejszej lub największej w zbiorze danych, czyli umożliwia sprawdzenie potencjalnego wystąpienia w serii wyniku obciążonego błędem grubym. Najpierw uporządkowano rosnąco zbiór danych x_i , $i = 1, 2, \dots, n$. Następnie obliczono współczynnik Q dla $n = 3-7$ dla wartości najmniejszej wg wzoru:

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1},$$

zaś dla największej:

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1},$$

gdzie:

x_1 - wynik pierwszy,

x_2 - wynik drugi,

x_n - ostatni wynik serii

$(x_n - x_1)$ - rozstęp wyników w serii (różnica pomiędzy wartością największą i najmniejszą w rozpatrywanej serii danych).

Jeżeli wyliczona wartość parametru Q była większa od wartości krytycznej Q dla danej liczby wyników i dla przyjętego poziomu istotności (autorka przyjęła 0,95) wynik odrzucano. Wartości krytyczne parametru Q dla określonych poziomów istotności zestawiono w **tab. 4.4.1**.

Tabela 4.4.1. Wartości krytyczne parametru Q dla określonych poziomów istotności

Liczba pomiarów n	Poziom istotności		
	0,90	0,95	0,99
3	0,886	0,941	0,988
4	0,679	0,765	0,889
5	0,557	0,642	0,760
6	0,482	0,560	0,698
7	0,434	0,507	0,637
8	0,399	0,468	0,590
9	0,370	0,437	0,555
10	0,349	0,412	0,527

- Dla każdej serii wyników, które obarczone były jedynie błędami przypadkowymi, została wyznaczona średnia arytmetyczna ze wzoru [152]:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n},$$

gdzie:

x_i - wyniki poszczególnych pomiarów,

n - ilość wyników.

- Aby oszacować błędy losowe metody, czyli określić precyzję przeprowadzonych testów, tj. rozproszenie wyników wokół wartości średniej, wyznaczono odchylenie standardowe poszczególnych serii wg wzoru [152]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

gdzie:

x_i - wyniki poszczególnych pomiarów,

\bar{x} - średnia arytmetyczna,

n - liczba wyników.

Opisaną procedurę statystycznej oceny wyników badań zastosowano do wyników testów tribologicznych, którym poddano badane kompozycje smarowe.

Zestawienie wyników badań tribologicznych i wyników analizy stanu warstwy wierzchniej stworzy możliwość opisu zmian, jakim ulega ta warstwa podczas tarcia w obecności środka smarowego i pozwoli zaproponować jej modele.

5. OPIS WYNIKÓW BADAŃ

5.1. Badanie właściwości przeciwzatarciowych modelowych kompozycji z konwencjonalnymi dodatkami AW/EP

Przebieg procesów zużywania i zacierania zależy przede wszystkim od materiału elementów trących, lepkości oraz aktywności chemicznej środka smarowego, a także temperatury styku, chropowatości i twardości warstwy wierzchniej oraz obciążenia i prędkości poślizgu. Ponieważ w warunkach prowadzonych testów tribologicznych praktycznie wszystkie powyższe parametry, z wyjątkiem składu oleju, były takie same, to przy analizie wyników przyjęto założenie, że zdolność środka smarowego do przeciwdziałania zużyciu i zacieraniu zależy od jego komponentów.

Badania właściwości przeciwzatarciowych kompozycji smarowych przygotowanych zgodnie z opisem przedstawionym w rozdz. 4.2.1 przeprowadzono za pomocą aparatu czterokulowego. Oceny właściwości smarnych poszczególnych kompozycji dokonywano na podstawie wartości wskaźnika określającego trwałość filmu smarowego (P_t) i granicznego nacisku zatarcia (p_{oz}), a także analizy krzywych zmiany momentu tarcia i współczynnika tarcia w funkcji obciążenia.

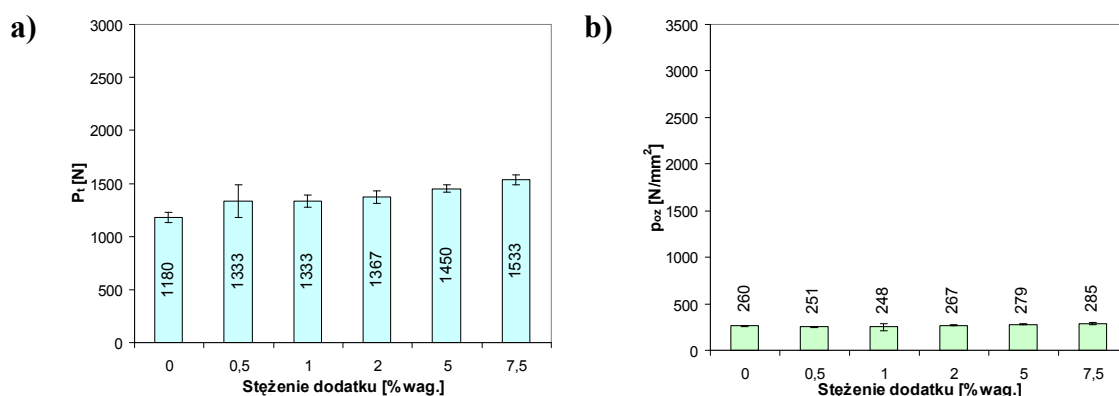
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że prawie wszystkie użyte dodatki poprawiają właściwości smarne mineralnego oleju bazowego. Wyjątek stanowi dodatek o niewielkiej zawartości pierwiastków aktywnych D1.

W celu zobrazowania działania poszczególnych dodatków w warunkach zacierania, poniżej przeanalizowano i przedstawiono zmiany wartości P_t i p_{oz} w funkcji stężenia dodatku w oleju.

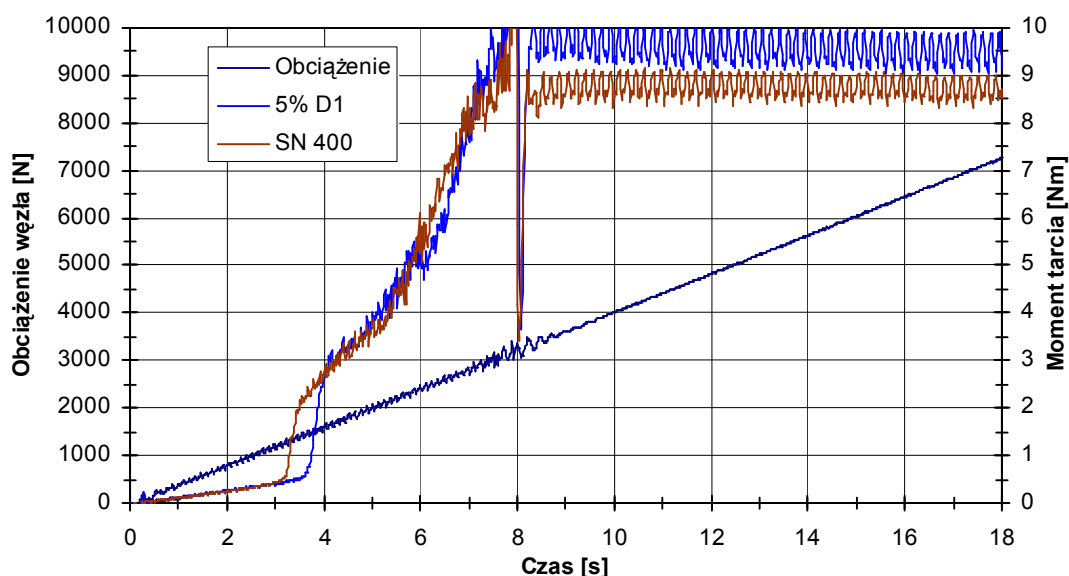
Jak wynika z danych przedstawionych na **rys. 5.1.1**, wartości P_t i p_{oz} dla kompozycji zawierających dodatek D1 o niewielkiej ilości pierwiastków aktywnych tribologicznie, są niewiele wyższe, niż dla oleju bazowego. Zawartość 7,5% pakietu w oleju jedynie o ok. 30% zwiększa wartość obciążenia, przy którym dochodzi do przerwania filmu smarowego, zaś wartość p_{oz} wzrosła o niecałe 10%.

Wszystkie testy olejów zawierających ten dodatek w badanym zakresie stężeń kończyły się zatarciem (unieruchomieniem) węzła tarcia (wartości P_{oz} poniżej 7200 N) – **rys. 5.1.2**. Wynika stąd wniosek, że ilość pierwiastków aktywnych w tym

dotatku jest zbyt mała, aby w warunkach zacierania powstawały warstwy zdolne do skutecznej ochrony wężła przed zatarciem.



Rysunek 5.1.1. Wpływ zawartości dodatku D1 w oleju mineralnym na wartość: a) P_t , b) p_{oz}

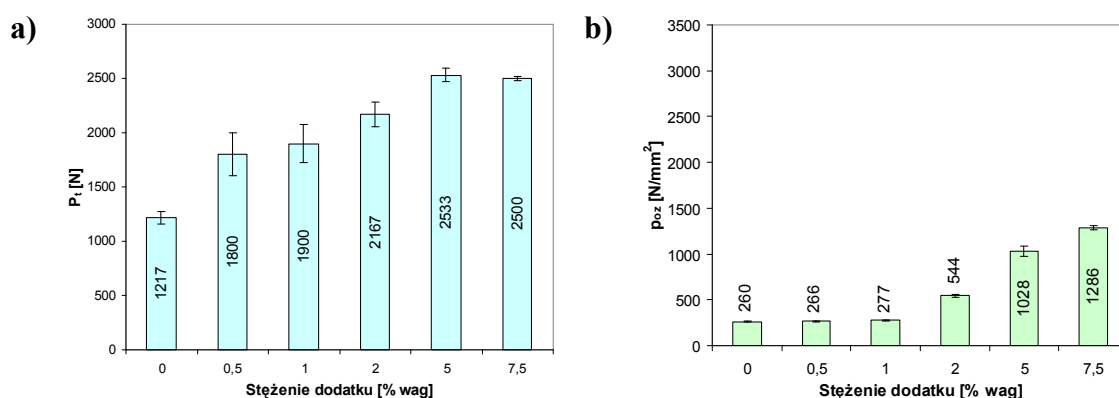


Rysunek 5.1.2. Przykładowe krzywe zmian momentu tarcia w funkcji obciążenia podczas smarowania wężła tarcia olejem bazowym i olejem zawierającym 5% dodatku D1

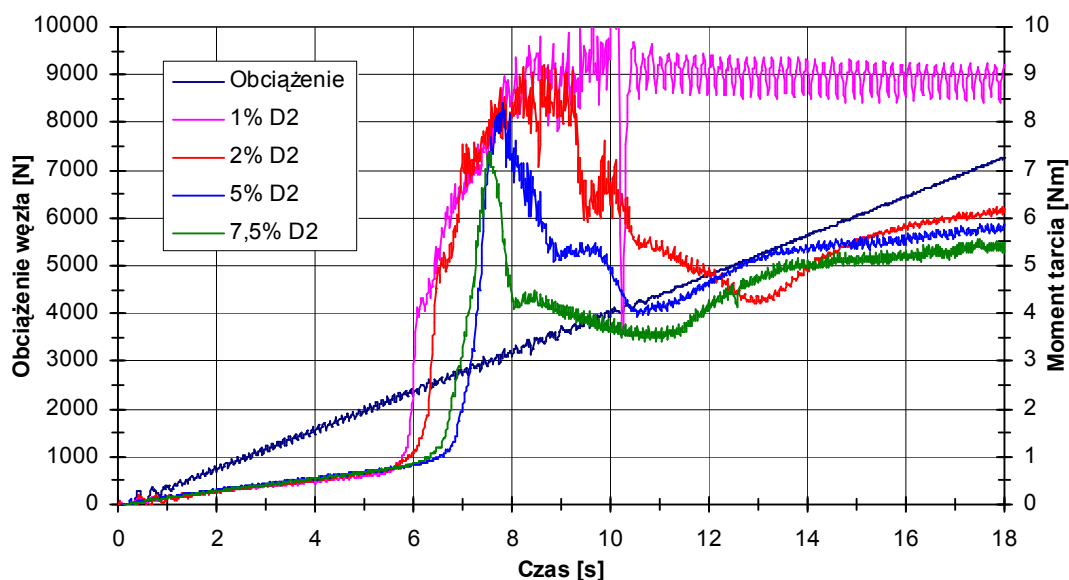
W przypadku kompozycji zawierających pakiet D2, wzrost stężenia dodatku w większym stopniu sprzyja poprawie właściwości smarnych oleju. Zmiany te widać wyraźnie zarówno w odniesieniu do wartości P_t i p_{oz} (rys. 5.1.3) jak i charakteru przebiegu krzywych zmian momentu tarcia (rys. 5.1.4).

Zastosowanie dodatku D2 w ilości 0,5% i 1% jest niewystarczające do ochrony wężła przed zatarciem i wartości p_{oz} są porównywalne z uzyskanymi dla bazy olejowej. Jednak te ilości dodatku zapewniają już wyraźną poprawę trwałości filmu sma-

rowego, co uwidacznia wzrost wartości P_t . Wprowadzenie 5% dodatku D2 do oleju mineralnego pozwala osiągnąć maksymalną wartość P_t (rys. 5.1.3a) i dalszy wzrost jego zawartości jest nieefektywny z punktu widzenia trwałości filmu smarowego. Natomiast zupełnie inna zależność występuje w przypadku trwałości warstwy wierzchniej, charakteryzowanej wielkością p_{oz} (rys. 5.1.3b). Dopiero 2%-owa zawartość D2 przeciwdziała zatarciu wężła, a dalszy wzrost stężenia sprzyja zwiększaniu odporność warstwy wierzchniej na zacieranie.



Rysunek 5.1.3. Wpływ zawartości dodatku D2 w oleju mineralnym na wartość: a) P_t , b) p_{oz}



Rysunek 5.1.4. Przykładowe krzywe zmian momentu tarcia w funkcji obciążenia podczas smarowania wężła tarcia kompozycjami zawierającymi różne ilości dodatku D2

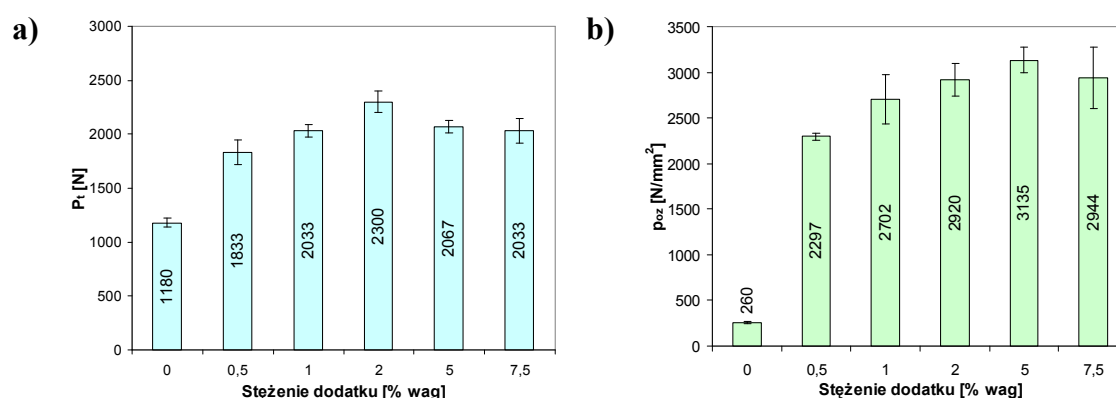
Tak więc, zgodnie z badaniami normatywnymi, które uwzględniają tylko P_t , nie ma potrzeby zwiększania ilości tego dodatku. Tymczasem uzyskane wartości p_{oz} wskazują na celowość zwiększania jego zawartości w oleju.

Wzrost stężenia dodatku skutkuje także obniżeniem wartości momentu tarcia oraz zmianami charakteru przebiegu krzywych M_t . Dla kompozycji olejowych zawierających dodatek w ilości zapobiegającej zatarciu wężła (powyżej 1%), zwiększanie zawartości D2 powoduje skrócenie czasu, po którym następuje obniżenie wartości M_t po jego gwałtownym wzroście w wyniku przerwaniu filmu smarowego – rys. 5.1.4. Obniża się także maksymalna wartość momentu tarcia po przerwaniu filmu smarowego. Analogiczne zmiany zachodzą w odniesieniu do przebiegów współczynnika tarcia, dlatego nie prezentowano ich w pracy.

Na podstawie przebiegów krzywych zmian momentu tarcia można stwierdzić, że wzrostowi ilości dodatku D2 towarzyszą dwa zjawiska:

1. zwiększanie trwałości filmu smarowego – wzrost wartości P_t ;
2. obniżenie maksymalnej wartości M_t i skrócenie czasu potrzebnego na obniżenie M_t po przerwaniu filmu smarowego.

W przypadku kompozycji olejowych zawierających dodatek D3 (rys. 5.1.5) stwierdzono, że już 1%-owa zawartość dodatku zapewnia uzyskanie wysokich wartości P_t i p_{oz} , co świadczy o wysokiej odporności zarówno filmu smarowego, jak i warstwy wierzchniej w warunkach zacierania.



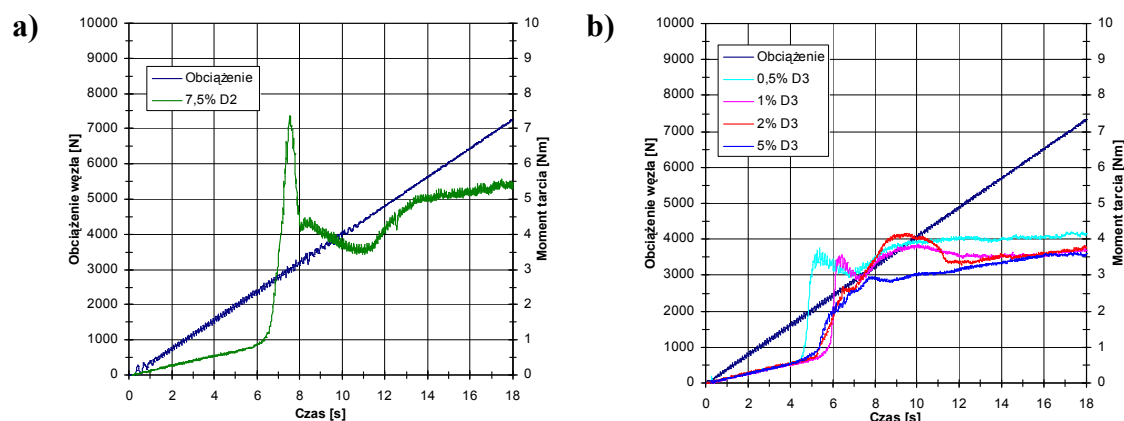
Rysunek 5.1.5. Wpływ zawartości dodatku D3 w oleju mineralnym na wartość: a) P_t , b) p_{oz}

Zwiększanie zawartości dodatku D3 w oleju mineralnym powyżej 2% powoduje pogorszenie trwałości filmu smarowego, co wyraża się obniżeniem wartości P_t (rys. 5.1.5a). W przypadku granicznego nacisku zatarcia, wartość tego parametru

stopniowo wzrasta w miarę zwiększania ilości dodatku D3 w oleju do 5% (rys. 5.1.5b), przy czym już 0,5% jego zawartość nadaje warstwie smarowej bardzo dobrą trwałość i znaczącą odporność warstwy wierzchniej na zacieranie. Jednak dalsze zwiększenie jego zawartości do 7,5% pociąga za sobą obniżenie odporności warstwy wierzchniej. **Zatem dobierając skład oleju pod kątem zwiększenia odporności warstwy wierzchniej na zacieranie można pogorszyć trwałość filmu smarowego. Fakt ten potwierdza konieczność jednoczesnego badania obu wielkości.**

Stężenia dodatku D3, przy których uzyskuje się maksymalne wartości parametrów P_t i p_{oz} znacząco się różnią. Najwyższą trwałość warstwy granicznej osiąga się przy 2%-owej zawartości dodatku, zaś najwyższą odporność warstwy wierzchniej na zacieranie osiąga się dopiero przy 5%-owej zawartości dodatku w oleju mineralnym, ale zmniejsza się wtedy wartość P_t , co może skutkować np. większą intensywnością zużycia.

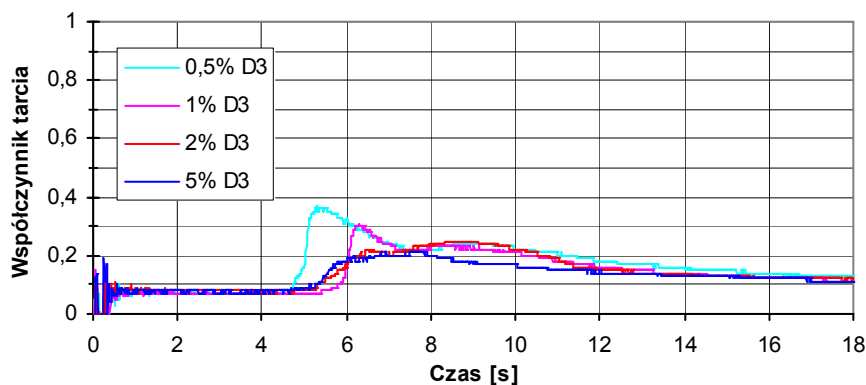
Zmiana stężenia dodatku D3 pociąga za sobą także zmiany charakteru przebiegu krzywych momentu tarcia (rys. 5.1.6b) i współczynnika tarcia (rys. 5.1.7). Choć kompozycje zawierające 5 i 7,5% D3 różnią się wartościami p_{oz} , to mają identyczny przebieg krzywych M_t i współczynnika tarcia. Dlatego też na rysunkach przedstawiono tylko krzywe dla oleju z 5% D3.



Rysunek 5.1.6. Przykładowe krzywe zmian momentu tarcia w funkcji obciążenia podczas smarowania węzła tarcia kompozycjami zawierającymi: a) 7,5% dodatku D2, b) różne ilości dodatku D3

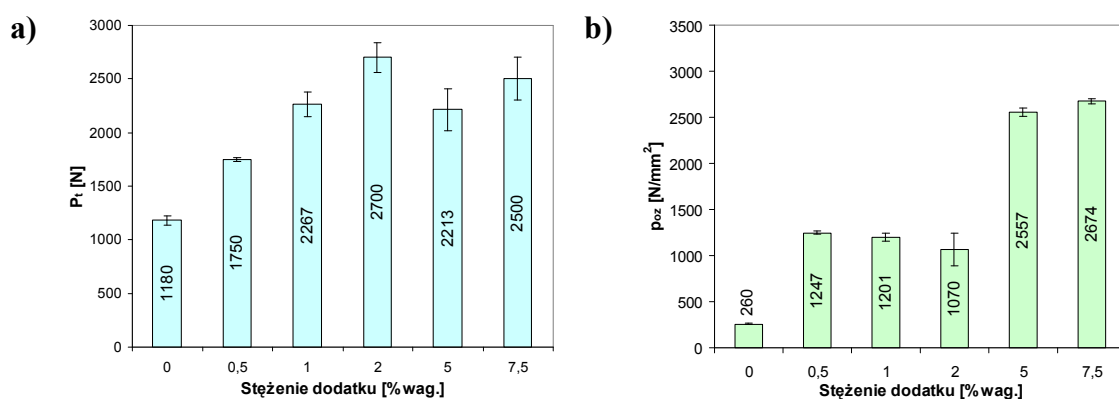
Zwiększenie zawartości dodatku D3 skutkuje, podobnie jak obserwowano to dla dodatku D2, obniżeniem maksymalnej wartości momentu tarcia, która ma miejsce po przekroczeniu P_t i złagodzeniem przebiegu krzywych momentu i współczynnika tarcia. Następuje także skrócenie czasu, po którym wartość M_t obniża się. Jed-

nakże, w odróżnieniu od kompozycji zawierającej dodatek D2 (rys. 5.1.6a), maksymalna wartość M_t po przerwaniu filmu smarowego jest wyraźnie niższa w całym zakresie badanych stężeń (rys. 5.1.6b). Pozwala to wnioskować, że warstwa wierzchnia modyfikowana z udziałem dodatku D3 stawia mniejsze opory ruchu i tym samym jest odporniejsza na zużywanie i zacieranie niż warstwa wierzchnia modyfikowana z udziałem dodatku D2.



Rysunek 5.1.7. Przykładowe krzywe zmian współczynnika tarcia w funkcji czasu podczas smarowania węzła tarcia kompozycjami zawierającymi różne ilości dodatku D3

W przypadku kompozycji zawierającej dodatek D4 (rys. 5.1.8) wzrost trwałości filmu smarowego obserwuje się do 2%-owej zawartości dodatku w oleju mineralnym (rys. 5.1.8a). Wyższe stężenia dodatku nie powodują podwyższenia wartości P_t (przy 5% obserwuje się nawet jej spadek).



Rysunek 5.1.8. Wpływ zawartości dodatku D4 w oleju mineralnym na wartość: a) P_t , b) p_{oz}

Tak więc zwiększanie stężenia dodatku D4 powyżej 2% jest już nieefektywne z punktu widzenia trwałości filmu smarowego. Jednakże przy 2% zawartości tego dodatku nie uzyskuje się zadowalającej odporności warstwy wierzchniej na

zacieranie. Wprawdzie wartość p_{oz} , wzrasta prawie pięciokrotnie już po wprowadzeniu 0,5% D4 do oleju mineralnego (rys. 5.1.8b), ale potem utrzymuje się na zbliżonym poziomie. Dopiero 5%-owa zawartość dodatku powoduje ponowny, istotny wzrost wartości p_{oz} . Dalsze zwiększenie zawartości dodatku do 7,5% nie wpływa istotnie na wytrzymałość warstwy wierzchniej. Z punktu widzenia odporności na zacieranie korzystniejsze jest więc stosowanie w oleju wyższych stężeń tego dodatku.

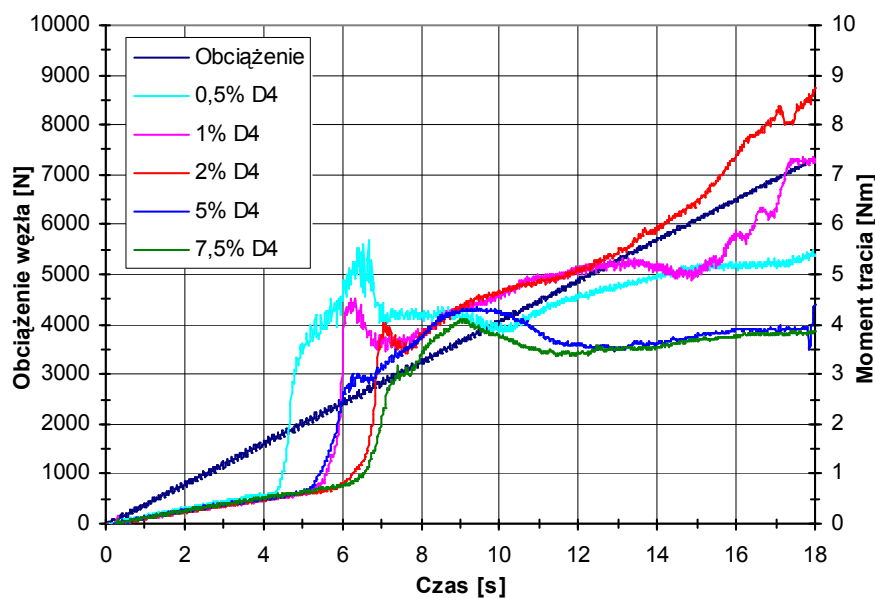
W przypadku kompozycji z dodatkiem D4 dobór jego stężenia tylko pod kątem trwałości filmu smarowego nie pozwala na uzyskanie największej możliwej odporności warstwy wierzchniej na zacieranie. Natomiast decydując się na pewne, w tym przypadku 18%, obniżenie trwałości filmu smarowego można uzyskać ponad dwukrotny wzrost odporności warstwy wierzchniej na zacieranie.

W dodatku D4, podobnie jak w dodatku D3, dominującym pierwiastkiem aktywnym w warunkach tarcia jest siarka, lecz jej zawartość w dodatku D4 jest o ok. 43% mniejsza, niż w D3 – tab. 4.4.1. Mimo to kompozycje dodatku D4 (rys. 5.1.8) charakteryzują się wyższą o ponad 14% maksymalną wartością P_t w porównaniu z D3 (rys. 5.1.5) i tylko ok. 14% niższą maksymalną wartością p_{oz} . **Wskazuje to na to, że można uzyskać zbliżone właściwości smarne oleju stosując dodatek mniej szkodliwy, zarówno dla środowiska, jak i węzła tarcia (związki siarki mogą oddziaływać korozyjnie z warstwą wierzchnią elementów węzła), co także wykazano dla innych dodatków [153].**

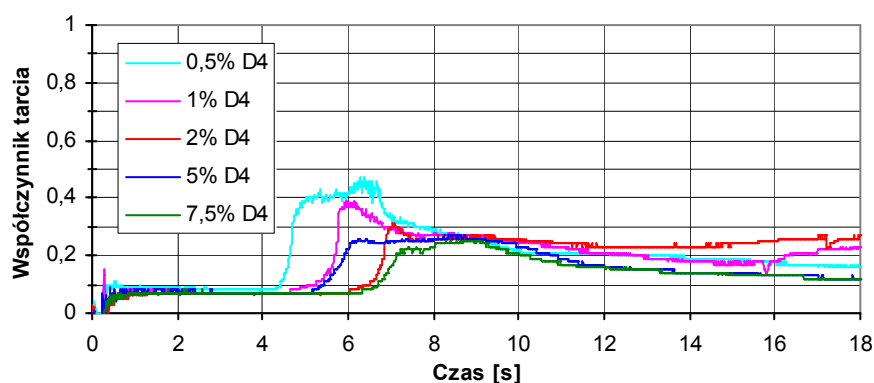
Zwiększanie w oleju stężenia dodatku D4 powoduje obniżanie maksymalnej wartości momentu tarcia (rys. 5.1.9) i współczynnika tarcia (rys. 5.1.10) po przekroczeniu P_t , oraz złagodzenie przebiegu krzywych.

Jak widać na rys. 5.1.10, zwiększenie ilości dodatku z 1 do 2% powoduje opóźnienie inicjacji zacierania oraz obniżenie maksymalnej wartości współczynnika tarcia po przerwaniu filmu smarowego, co należy tłumaczyć utworzeniem trwalszego filmu smarowego przez zwiększoną ilość składników aktywnych środka smarowego. Zwraca uwagę fakt, że mimo iż wzrost zawartości dodatku z 2 do 5% powoduje obniżenie trwałości filmu smarowego, to jednak zmodyfikowana olejem z tą ilością dodatku warstwa wierzchnia jest odporniejsza na zacieranie (znaczący wzrost warto-

ści p_{oz}) – rys. 5.1.8. Zmodyfikowana tą ilością dodatku warstwa wierzchnia stawia mniejsze opory ruchu, co przejawia się obniżeniem współczynnika tarcia, praktycznie w całym zakresie po przekroczeniu P_t , i złagodzeniem przebiegu krzywej jego zmian podczas nagłego wzrostu współczynnika tarcia po przerwaniu filmu smarowego – rys. 5.1.10.



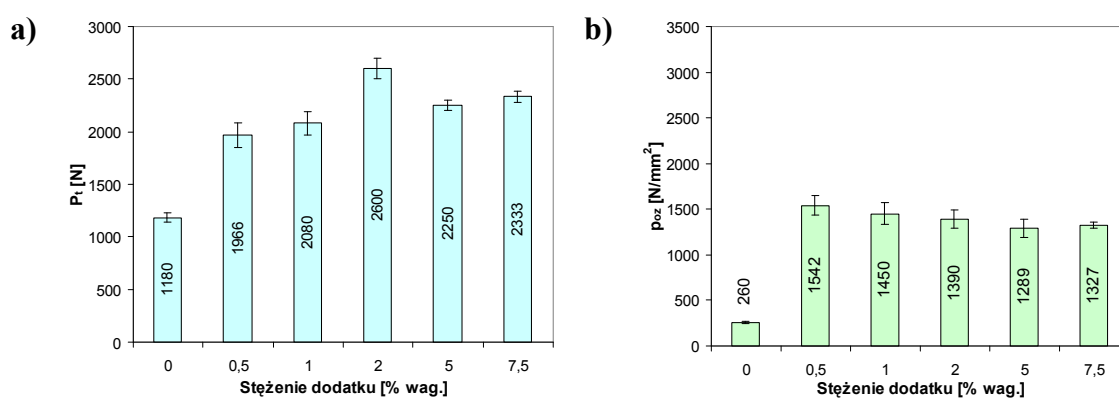
Rysunek 5.1.9. Przykładowe krzywe zmian momentu tarcia w funkcji obciążenia podczas smarowania wężła tarcia kompozycjami zawierającymi różne ilości dodatku D4



Rysunek 5.1.10. Przykładowe krzywe zmian współczynnika tarcia w funkcji czasu podczas smarowania wężła tarcia kompozycjami zawierającymi różne ilości dodatku D4

Kompozycje smarowe zawierające dodatek D5 (rys. 5.1.11), charakteryzują się wysoką trwałością filmu smarowego (P_t). Maksymalną trwałość warstwy smarowej wykazuje olej zawierający 2% dodatku (podobnie jak dla kompozycji zawierających

dodatekD4). Dalsze zwiększenie stężenia skutkuje obniżeniem trwałości filmu smarowego. Jednakże kompozycje z dodatkiem D5 charakteryzują się stosunkowo niskimi wartościami p_{oz} . Maksymalną wartość granicznego nacisku zatarcia p_{oz} uzyskuje się dla oleju zawierającego 0,5% dodatku D5. Zwiększanie zawartości tego dodatku powoduje stopniowe obniżenie odporności warstwy wierzchniej na zacieranie (rys. 5.1.11b). Przyczyn takiego stanu rzeczy trudno upatrywać w zawartości siarki w tym dodatku D5. Zawiera on więcej siarki niż dodatek D4 i mniej niż D3, a dla kompozycji dodatków D3 i D4 uzyskano znacząco wyższe wartości p_{oz} . Prawdopodobnie wynika to z budowy chemicznej związków, będących nośnikami pierwiastków aktywnych tribologicznie, oraz niewykluczone, że i obecności w tych dodatkach innych pierwiastków (chloru w D4 i azotu w D5).

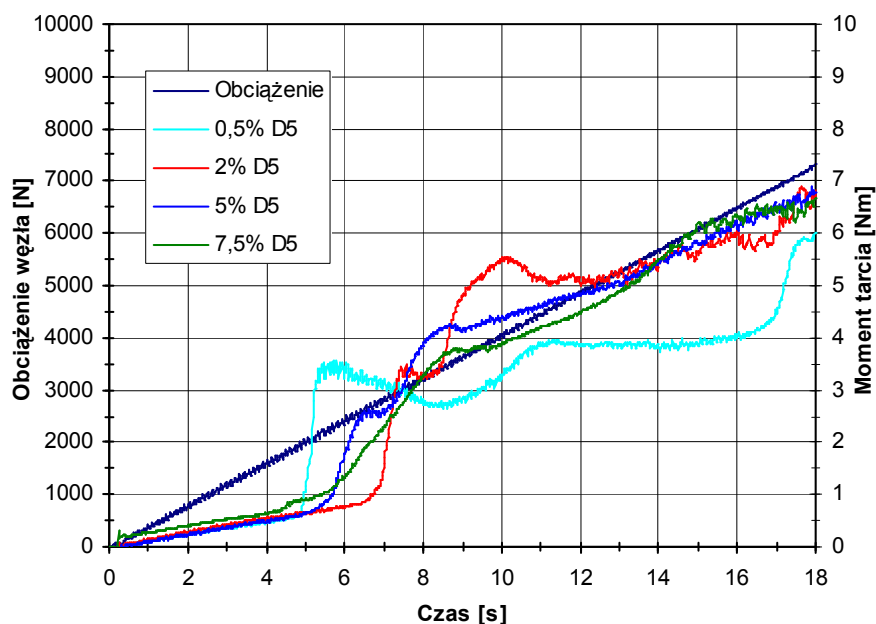


Rysunek 5.1.11. Wpływ zawartości dodatku D5 w oleju mineralnym na wartość: a) P_t , b) p_{oz}

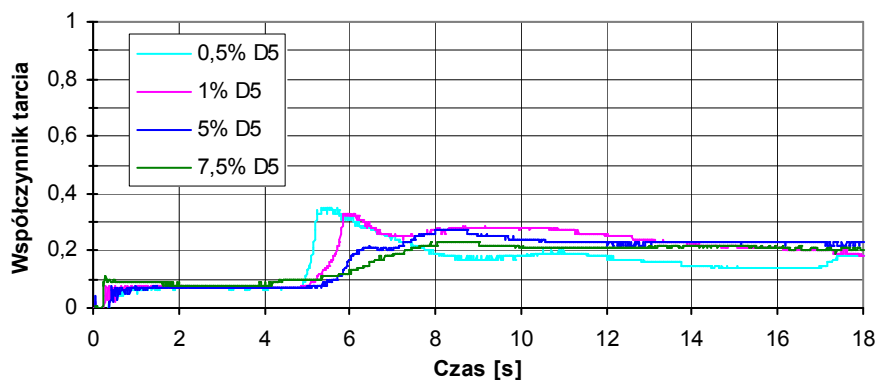
Na podstawie badania właściwości smarnych kompozycji smarowych zawierających dodatek D5 można stwierdzić, że zwiększając stężenie dodatku można zwiększyć P_t , co wg klasycznej teorii smarowania powinno być korzystne dla węzła tarcia. Prowadzi to jednak do pogorszenia odporności warstwy wierzchniej na zacieranie.

Zwracają też uwagę przebiegi krzywych momentu tarcia – **rys. 5.1.12** i współczynnika tarcia – **rys. 5.1.13** uzyskane dla kompozycji tego dodatku (ze względu na czytelność rysunków nie prezentowano krzywych dla wszystkich stężeń). Z danych zaprezentowanych na tych rysunkach wynika, że dopiero 5%-owe stężenie dodatku D5 powoduje obniżenie maksymalnej wartości momentu tarcia po przerwaniu filmu smarowego. Dla niższych stężeń dodatku (0,5-2%) obserwuje się wtórny wzrost zarówno M_t jak i wartości współczynnika tarcia po przekroczeniu P_t . Wartości tych parametrów w obszarze zacierania są wyższe, niż ma to miejsce dla

0,5%-owej kompozycji tego dodatku, a zatem warstwa wierzchnia zmodyfikowana większą zawartością dodatku D5 charakteryzują się zwiększonymi oporami ruchu.



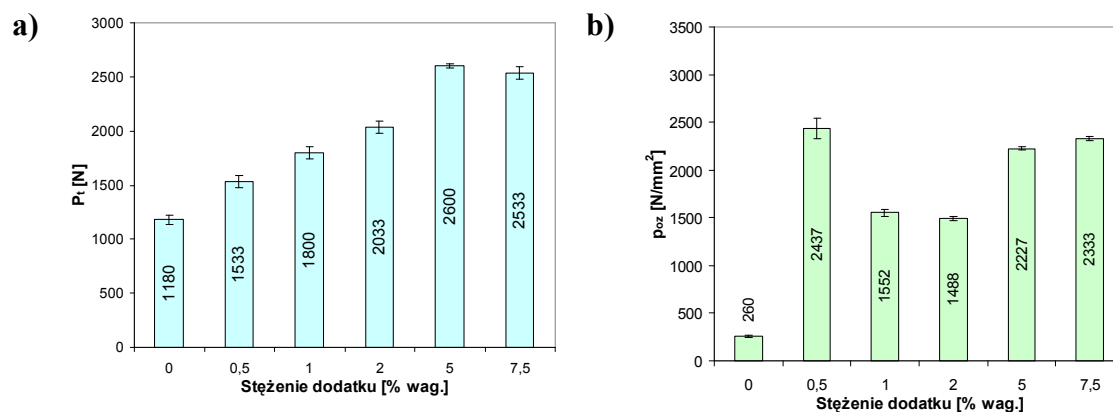
Rysunek 5.1.12. Przykładowe krzywe zmian momentu tarcia w funkcji obciążenia podczas smarowania wężla tarcia kompozycjami zawierającymi różne ilości dodatku D5



Rysunek 5.1.13. Przykładowe krzywe zmian współczynnika tarcia w funkcji czasu podczas smarowania wężla tarcia kompozycjami zawierającymi różne ilości dodatku D5

W większości dodatków EP występują równocześnie siarka i fosfor. Jednak w niektórych fosfor jest zastępowany innym pierwiastkiem, np. chlorem. Takie zestawienie pierwiastków jest obecne w aktywnym dodatku pakietu D6 (**tab. 4.1.1**). Kompozycje tego dodatku z olejem mineralnym charakteryzują się dobrą trwałością filmu smarowego (**rys. 5.1.14a**). Wzrost stężenia dodatku D6 do 5% sprzyja wzro-

stowi wartości P_t . Dalsze zwiększanie zawartości nie wpływa już istotnie na trwałość filmu smarowego. Osiągane maksymalne wartości P_t są porównywalne z stwierdzonymi dla kompozycji zawierających dodatek D4.

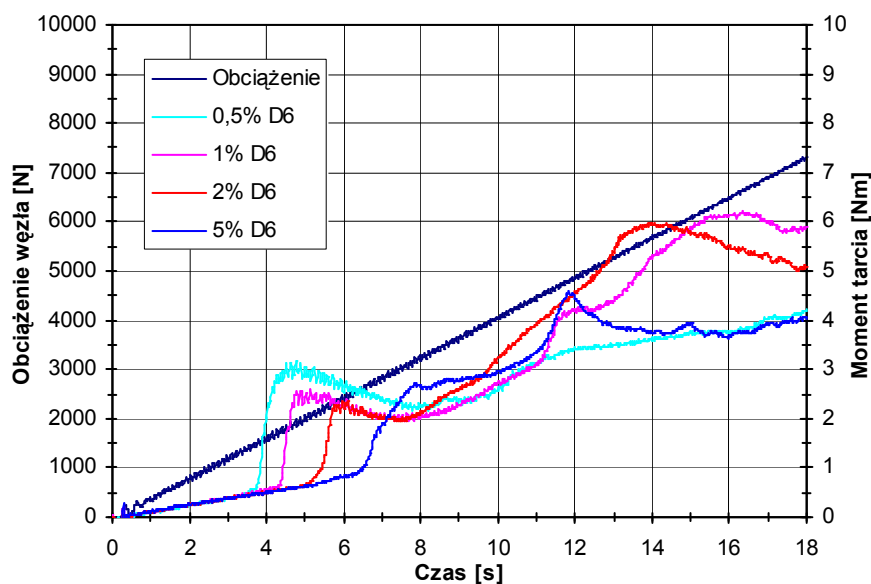


Rysunek 5.1.14. Wpływ zawartości dodatku D6 w oleju mineralnym na wartość: a) P_t , b) p_{oz}

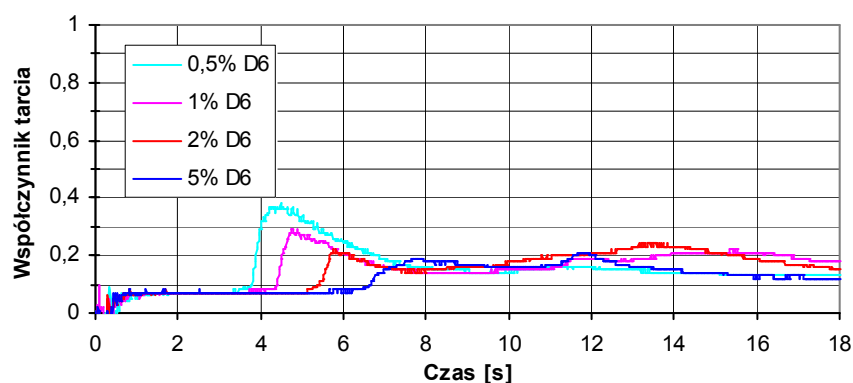
Zależność wartości granicznego nacisku zatarcia od stężenia dodatku ma nietypowy przebieg – rys. 5.1.14b. Już 0,5%-owa zawartość D6 zapewnia maksymalną wartość p_{oz} i zwiększanie ilości dodatku jest nieefektywny z punktu widzenia trwałości warstwy wierzchniej, a więc przeciwnie, niż ma to miejsce dla P_t . Dla stężeń 1 i 2 % dodatku D6 w oleju ma miejsce istotne obniżenie wartości p_{oz} (o ponad 36%) – wielokrotna weryfikacja danych i statystyczne badanie wyniku wykluczają błąd przypadkowy. Z kolei dalsze zwiększenie zawartości D6 do 5% i 7,5% powoduje znaczący wzrost wartości granicznego nacisku zatarcia do poziomu porównywalnego z olejem zawierającym 0,5% dodatku.

Kompozycje zawierające dodatek D6 są przykładem na to, że jest grupa dodatków, która tworzy z warstwą wierzchnią związki skutecznie zabezpieczające ją przed zużyciem i zacieraniem w określonych przedziałach stężeń. Te stężenia nie zawsze gwarantują dobrą trwałość filmu smarowego. **Dobierając stężenie dodatku kierując się tylko maksymalną wartością p_{oz} można uzyskać olej charakteryzujący się niską wartością P_t .**

Przedstawiona powyżej zależność p_{oz} od stężenia dodatku D6 ma także swoje odzwierciedlenie w przebiegach krzywych zmian momentu tarcia i współczynnika tarcia (rys. 5.1.15 i 5.1.16).



Rysunek 5.1.15. Przykładowe krzywe zmian momentu tarcia w funkcji obciążenia podczas smarowania węzła tarcia kompozycjami zawierającymi różne ilości dodatku D6



Rysunek 5.1.16. Przykładowe krzywe zmian współczynnika tarcia w funkcji czasu podczas smarowania węzła tarcia kompozycjami zawierającymi różne ilości dodatku D6

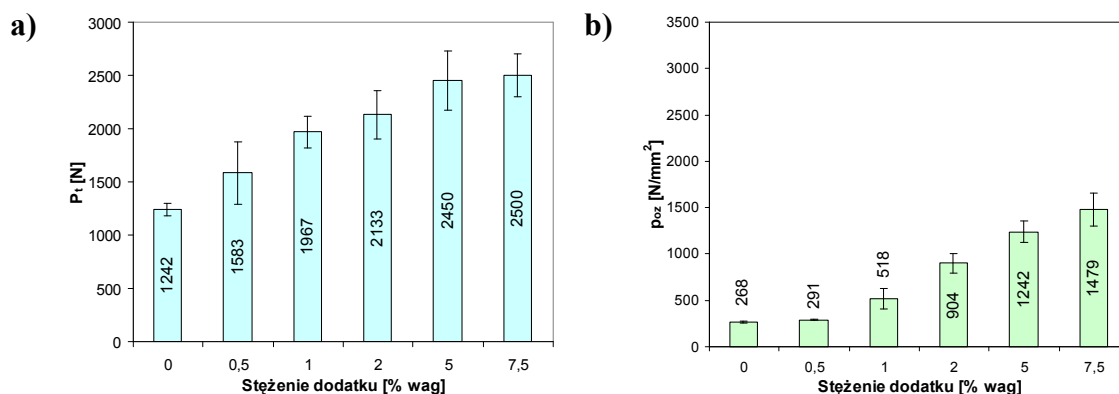
Wzrost stężenia dodatku powoduje obniżenie maksymalnej wartości momentu tarcia, która ma miejsce po przekroczeniu P_t . Następuje także skrócenie czasu, w którym ta wartość obniża się. Przebieg krzywych w obszarze nagłego wzrostu współczynnika tarcia po przerwaniu filmu smarowego staje się coraz łagodniejszy, co można by tłumaczyć wzrostem dynamiki reakcji dodatku z warstwą wierzchnią elementu tarcia na skutek wzrostu jego stężenia. Wszystkie kompozycje, z wyjątkiem zawierającej 0,5% dodatku, powodują wtórny wzrost i ponowny spadek momentu i współczynnika tarcia. Jest to szczególnie widoczne na krzywych dla 5 i 7,5% dodatku (ze względu na lepszą czytelność rysunków krzywych dla 7,5% nie przedstawiono).

W przypadku olejów zawierających 1% i 2% D6 wtórnemu wzrostowi współczynnika tarcia (**rys. 5.1.16**) nie towarzyszy już gwałtowny jego spadek, lecz proces ten rozciąga się w czasie. Wartość współczynnika tarcia w tym obszarze przekracza wartości uzyskane dla innych stężeń.

Takie zmiany współczynnika tarcia mogą być spowodowane odmiennym składem pierwiastkowym dodatku D6, niż ma to miejsce dla pozostałych badanych dodatków. W tym przypadku pierwiastkami aktywnymi w warunkach tarcia, odpowiedzialnymi za ochronę elementów węzła są chlor i siarka (**tab. 4.1.1**). Jak wspomniano w rozdz. 2.5.3, związki chloru są mniej odporne termicznie, niż związki siarki. Ze wzrostem temperatury warstwa utworzona z chlorków rozkłada się i traci swoje właściwości przeciwtarciowe a jej rolę przejmuje warstwa węglików [105, 106]. W przypadku dodatku D6 mogą tę rolę przejmować związki siarki. Obserwowane zmiany współczynnika tarcia mogą być spowodowane zachodzącą podczas tarcia utratą właściwości ochronnych przez związki chloru i przejęcia ich przez związki siarki. Przemiany te mogą zachodzić szybciej przy większej ilości dodatku D6 w oleju, dlatego w krótszym czasie następuje obniżenie M_t . Z kolei zbyt mała ilość dodatku (0,5%) może powodować, że związków chloru jest na tyle mało, że rolę ochronną w obszarze zacierania szybko przejmują związki siarki.

Powyższy przykład pokazuje, że zmiana stężenia dodatku może zmieniać sposób jego oddziaływania z warstwą wierzchnią i dla węzła tarcia mogą być korzystne tylko określone zakresy zawartości danego dodatku w kompozycji smarowej.

W przypadku kompozycji smarowych zawierających dodatek D7 zależność wartości P_t i p_{oz} od stężenia dodatku (**rys. 5.1.17**) mają zbliżony charakter jak w przypadku dodatku D2 (**rys. 5.1.3**).

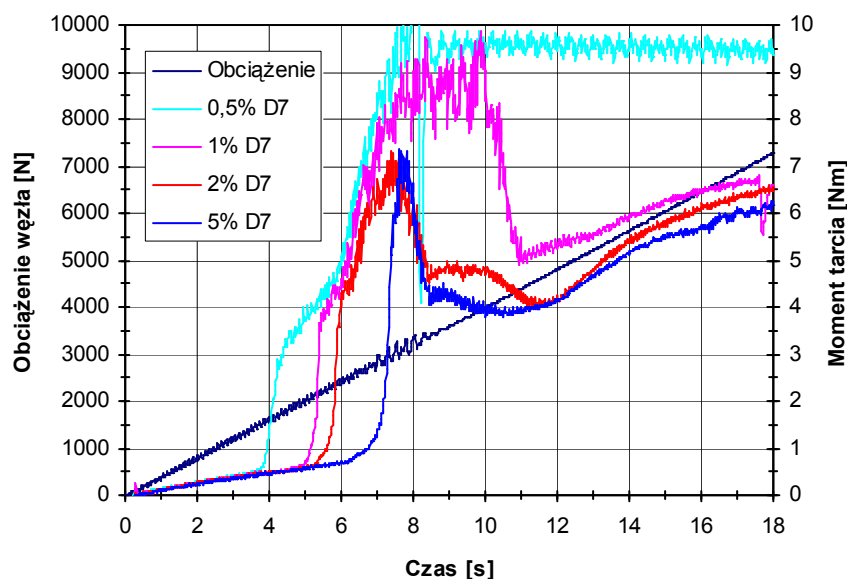


Rysunek 4.1.17. Wpływ zawartości dodatku D7 w oleju mineralnym na wartość: a) P_t , b) p_{oz}

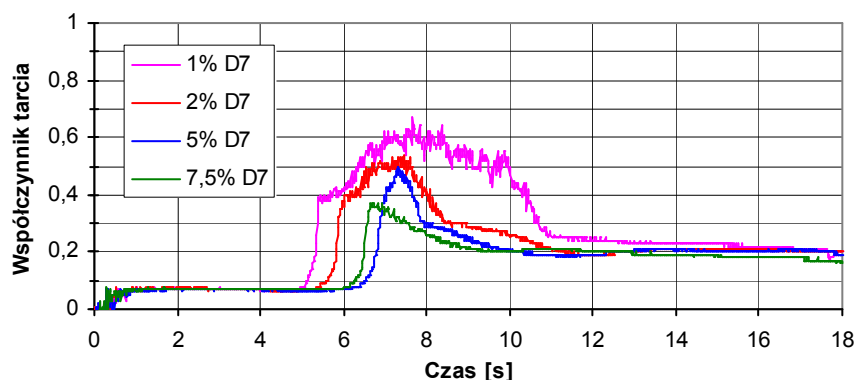
Wzrost stężenia dodatku do 5% sprzyja tworzeniu odporniejszego na przerwanie filmu smarowego. Zwiększenie zawartości dodatku do 7,5% jest już nieefektywne i nie powoduje znaczącego podwyższenia wartości P_t (rys. 5.1.17a). Natomiast ze wzrostem zawartości dodatku w kompozycji wzrasta odporność warstwy wierzchniej na zacieranie (rys. 5.1.17b). W dodatku tym jedynym aktywnym pierwiastkiem jest siarka. Pomimo braku innych pierwiastków aktywnych tribologicznie, takich jak chlor czy fosfor, dodatek ten przy wyższych stężeniach tworzy film smarowy o dużej wytrzymałości. Jednak ilość siarki w badanym zakresie stężeń D7 jest zbyt mała do skutecznej modyfikacji warstwy wierzchniej i nadania jej wysokiej odporności na zacieranie. Tak więc, z punktu widzenia trwałości warstwy granicznej (wyznaczonej wartością P_t), wystarczająca jest 5%-owa zawartość dodatku D7 w oleju, zaś z punktu widzenia właściwości warstwy wierzchniej oraz szybkości jej chemicznej modyfikacji, celowe jest stosowanie większych ilości dodatku.

Zwraca uwagę fakt, że mimo iż D7 zawiera mniej siarki niż D2 (tab. 4.1.1) to wartość granicznego nacisku zatarcia p_{oz} dla kompozycji zawierającej 7,5% D7 jest wyższa, niż dla zawierającej 7,5% D2. Ponadto, minimalna ilość dodatku D2, przy której nie dochodziło w czasie testu do zatarcia wężła testowego wynosiła 2%, zaś w przypadku D7 – 1%. **A zatem można uzyskać olej o lepszych parametrach tribologicznych (P_t i p_{oz}) z udziałem dodatków zawierających mniejsze ilości pierwiastków, które aktywnie reagują z warstwą wierzchnią w warunkach tarcia.**

Przebiegi krzywych zmian momentu tarcia (rys. 5.1.18) i współczynnika tarcia (rys. 5.1.19) są również zbliżone do obserwowanych w kompozycjach dodatku D2 (rys. 5.1.4). Zwiększanie stężenia dodatku powoduje obniżenie wartości momentu tarcia oraz zmiany charakteru przebiegu krzywych. Dla kompozycji olejowych zawierających dodatek w ilości zapobiegającej zatarciu wężła (powyżej 0,5%), zwiększanie jego zawartości wpływa na skrócenie czasu, po którym następuje obniżenie wartości M_t i współczynnika tarcia. Ze wzrostem zawartości dodatku D7 w oleju następuje także spadek maksymalnej wartości momentu i współczynnika tarcia po przerwaniu filmu smarowego. Prawdopodobnie zwiększanie ilości dodatku D7 powoduje wzrost szybkości chemicznej modyfikacji warstwy wierzchniej przez aktywne składniki oleju i tym samym i tym samym szybsze jej przystosowanie do warunków panujących w węźle.



Rysunek 5.1.18. Przykładowe krzywe zmian momentu tarcia w funkcji obciążenia podczas smarowania wężła tarcia kompozycjami zawierającymi różne ilości dodatku D7

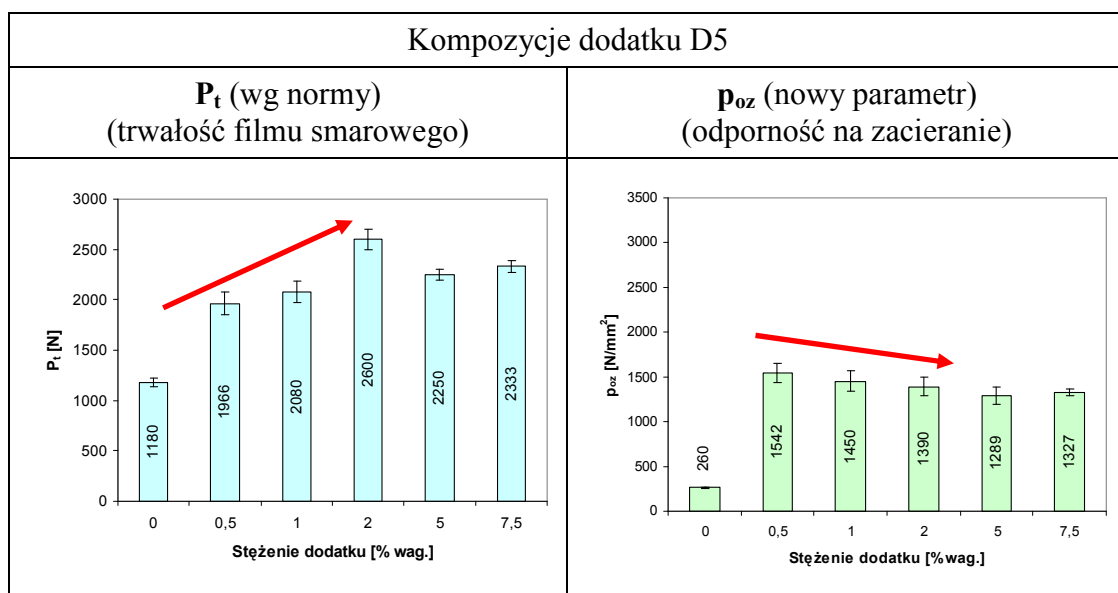


Rysunek 5.1.19. Przykładowe krzywe zmian współczynnika tarcia w funkcji czasu podczas smarowania wężła tarcia kompozycjami zawierającymi różne ilości dodatku D7

Przeprowadzone badania tribologiczne przygotowanych kompozycji smarowych w warunkach zacierania wykazały **brak jednoznacznej zależności pomiędzy zawartością dodatku a właściwościami smarnymi kompozycji olejowej, charakteryzowanymi parametrami P_t i p_{oz}** . Zwiększanie trwałości filmu smarowego (wartości P_t) jest korzystne dla wężła. Powszechnie przyjmuje się, że skutkiem tego jest również zwiększenie odporności na zacieranie (stąd znormalizowane – błędne zdaniem autorki – określenie obciążenia P_t jako obciążenie zacierające).

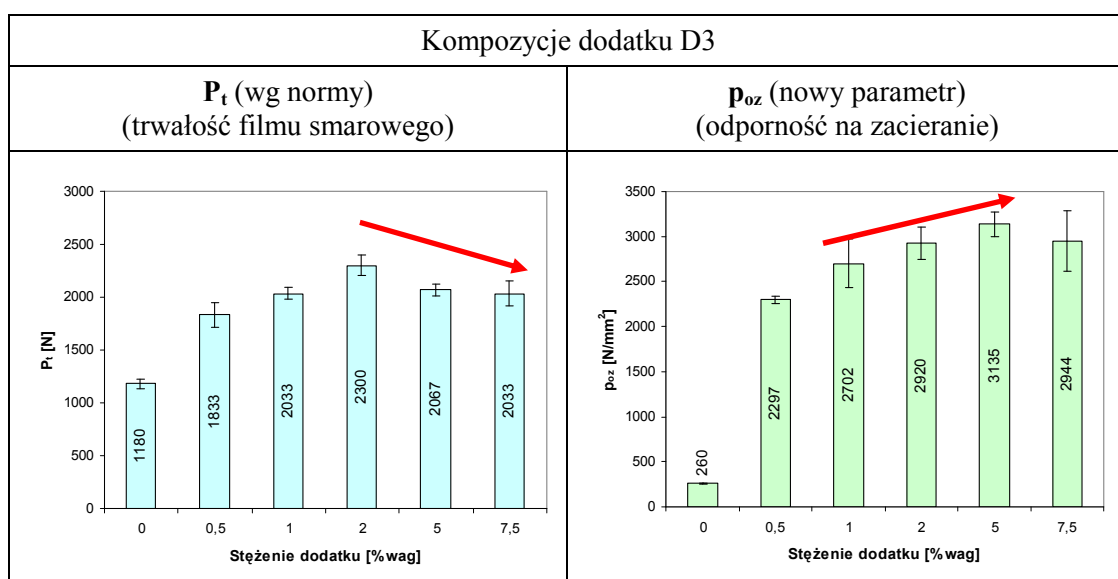
W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że maksymalna wartość P_t może być osiągnięta przy różnych stężeniach poszczególnych dodatków w oleju niż

maksymalna wartość p_{oz} . Ponadto, zwiększanie stężenia niektórych dodatków wprowadzie korzystnie zwiększa wartość P_t , może jednak niekorzystnie obniżyć odporność warstwy wierzchniej w warunkach zacierania – np. w przypadku kompozycji dodatku D5 w zakresie stężeń 0,5 do 2% wag – **rys. 5.1.20**.



Rysunek 5.1.20 Wartości P_t i p_{oz} dla kompozycji zawierających dodatek D5

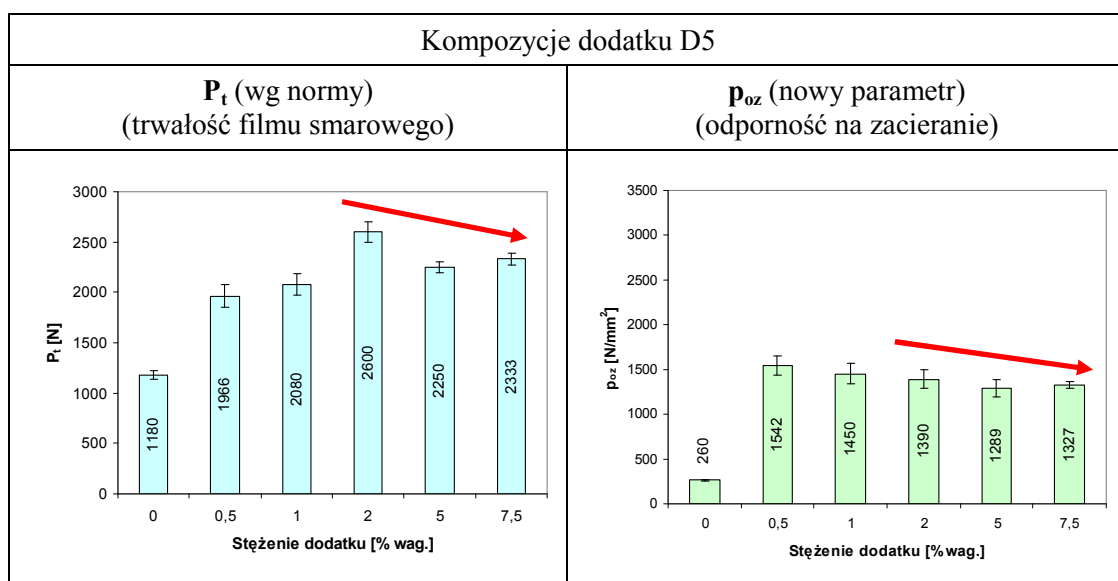
Możliwa jest także odmienna sytuacja – wzrostowi odporności warstwy wierzchniej na zacieranie (wraz ze wzrostem zawartości dodatku w oleju) towarzyszy spadek trwałości filmu smarowego – np. w przypadku kompozycji olejowych dodatku D3 przy stężeniach powyżej 2% wag (**rys. 5.1.21**).



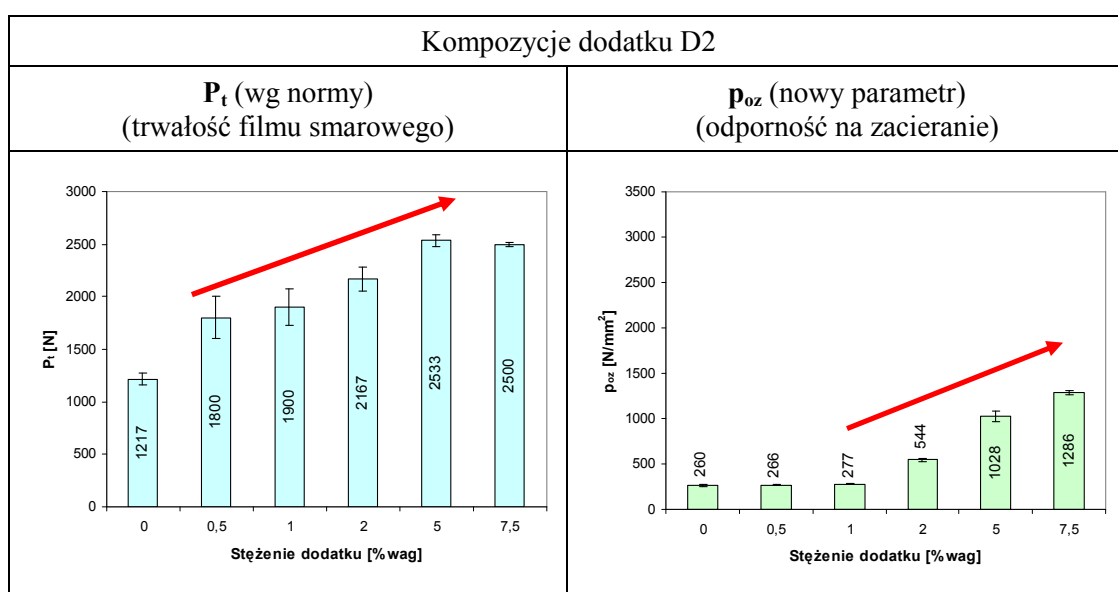
Rysunek 5.1.21. Wartości P_t i p_{oz} dla kompozycji zawierających dodatek D3

Dla niektórych dodatków, w pewnych zakresach stężeń, wraz ze wzrostem ich ilości może wystąpić spadek zarówno wartości P_t , jak i p_{oz} – np. w przypadku kompozycji olejowych zawierających powyżej 2% wag. dodatku D5 – rys. 5.1.22.

Wskazuje to, że bez ustalenia czynników decydujących zarówno o trwałości filmu smarowego, jak i odporności warstwy wierzchniej na zacieranie, uzyskanie korzystnej dla węzła sytuacji, jaka ma miejsce np. dla kompozycji dodatku D2 (rys. 5.1.23), gdzie ze wzrostem stężenia dodatku rośnie wartość P_t i p_{oz} , może być tylko dziełem przypadku.

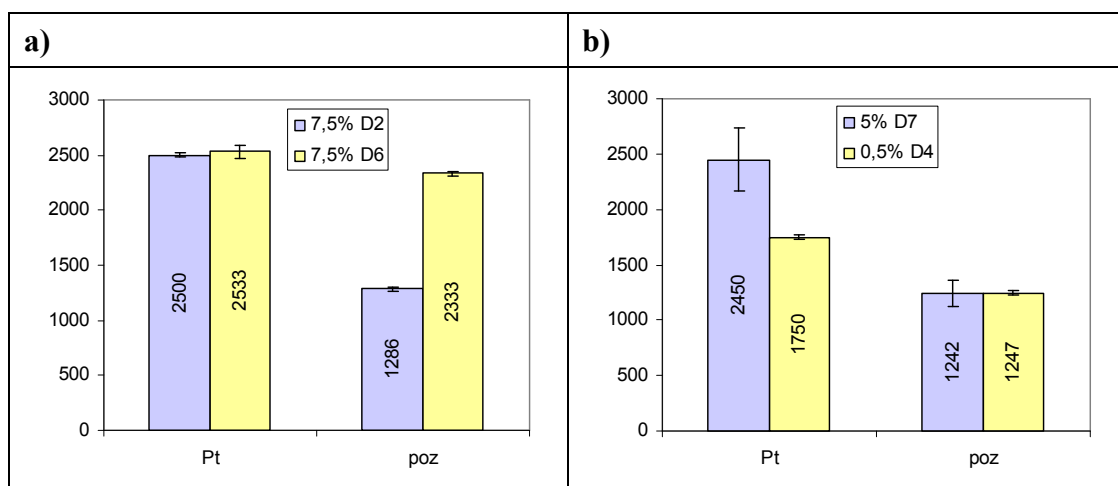


Rysunek 5.1.22 Wartości P_t i p_{oz} dla kompozycji zawierających dodatek D5



Rysunek 5.1.23. Wartości P_t i p_{oz} dla kompozycji zawierających dodatek D2

Stwierdzono także, że oleje o zbliżonej trwałości filmu smarowego (P_t), mogą charakteryzować się zróżnicowaną zdolnością do tworzenia odpornych na zacieranie warstw wierzchnich na elemencie stalowym (p_{oz}) (rys. 5.1.24a) i na odwrót; oleje dające zbliżone wartości p_{oz} mogą dawać zróżnicowane wartości P_t (rys. 5.1.24b). Te bardzo ważne z punktu widzenia trwałości węzłów tarcia zależności nie były dotąd w praktyce inżynierskiej brane pod uwagę.



Rysunek 5.1.24. Zróżnicowanie jednego parametru przy zbliżonych wartościach drugiego: a) zbliżone P_t i zróżnicowane p_{oz} , b) zbliżone p_{oz} i zróżnicowane P_t

Ponieważ warunki prowadzonych przez autorkę testów tribologicznych w każdym przypadku były jednakowe, uznano, że opisane różnice związane są przede wszystkim z oddziaływaniem środków smarowych z warstwą wierzchnią stali. W celu wyjaśnienia tych różnic przeprowadzono analizę warstwy wierzchniej śladów powstałych na elementach węzła w czasie testów tribologicznych.

5.2. Badanie składu chemicznego warstwy wierzchniej śladów tarcia formowanych w obecności wybranych dodatków AW/EP w warunkach zacierania

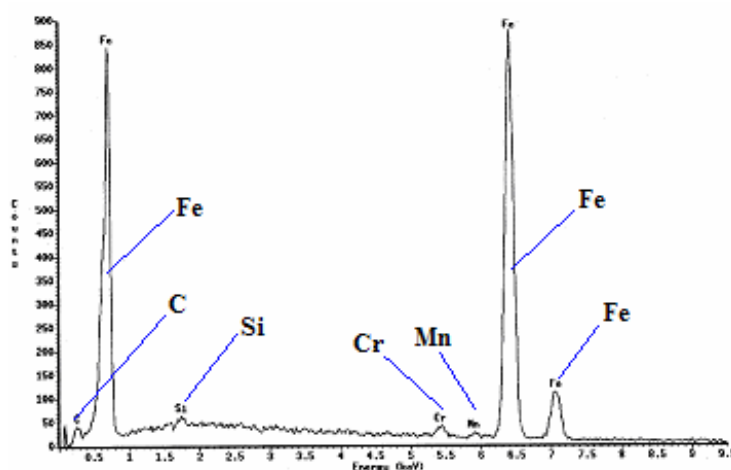
W celu wyjaśnienia zróżnicowanych zachowań tribologicznych kompozycji smarowych (oddziaływań układu środek smarowy – para tarcia) w warunkach zacierania, przeprowadzono badania warstwy wierzchniej śladów tarcia.

Do analizy warstwy wierzchniej zastosowano techniki FTIRM, SEM/EDS oraz XPS (p. rozdz. 4.3.1÷4.3.3). Badano ślady tarcia powstałe na kulkach smarowanych olejami zawierającymi różne ilości dodatku. Przy wyborze próbek olejowych do badań kierowano się właściwościami, jakie wykazywały poszczególne kompozycje

podczas przeprowadzonych testów tribologicznych oraz składem pierwiastkowym dodatków. Wytypowano kompozycje czterech dodatków: D2, D3, D4 i D7. Dodatki te zawierają w swoim składzie siarkę i fosfor, lecz w różnych ilościach (p. **tab. 4.1.1**). Wybrane kompozycje podczas testów tribologicznych dawały różne maksymalne wartości granicznego nacisku zatarcia (D2 – 1286 N/mm², D3 – 3135 N/mm², D4 – 2674 N/mm², D7 – 1479 N/mm²), mimo że zawierają identyczne pierwiastki aktywnie reagujące z warstwą wierzchnią.

Analiza warstw wierzchnich roboczych elementów wężła za pomocą mikro-spektroskopii w podczerwieni nie wykazała na nich obecności związków organicznych, niezależnie od zastosowanego oleju. Prawdopodobnie warunki panujące w wężle prowadzą do rozkładu tych związków. W dalszej kolejności zbadano skład pierwiastkowy warstwy wierzchniej śladów tarcia.

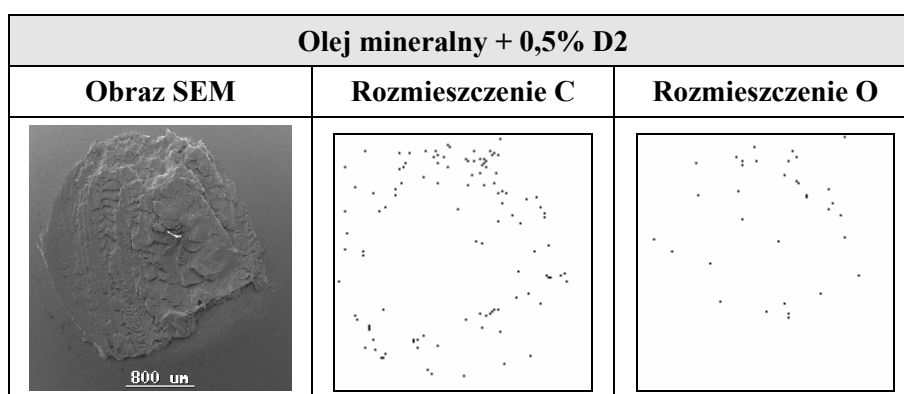
W pierwszej fazie badań rejestrowano widma EDS. Następnie dla zidentyfikowanych pierwiastków wykonywano mapy ich rozmieszczenia w śladach tarcia. Należy zaznaczyć, że analiza rozmieszczenia pierwiastków na badanej powierzchni jest mniej czuła niż widma EDS i z tego powodu, pomimo występowania linii charakterystycznej dla danego pierwiastka w widmie, nie zawsze można było zarejestrować mapę jego rozmieszczenia w śladzie tarcia. Skład jakościowy w poszczególnych widmach odnoszono do widma czystej stali ŁH15 – **rys. 5.2.1**.



Rysunek 5.2.1. Widmo EDS zarejestrowane z powierzchni kulki wykonanej ze stali łożyskowej ŁH 15

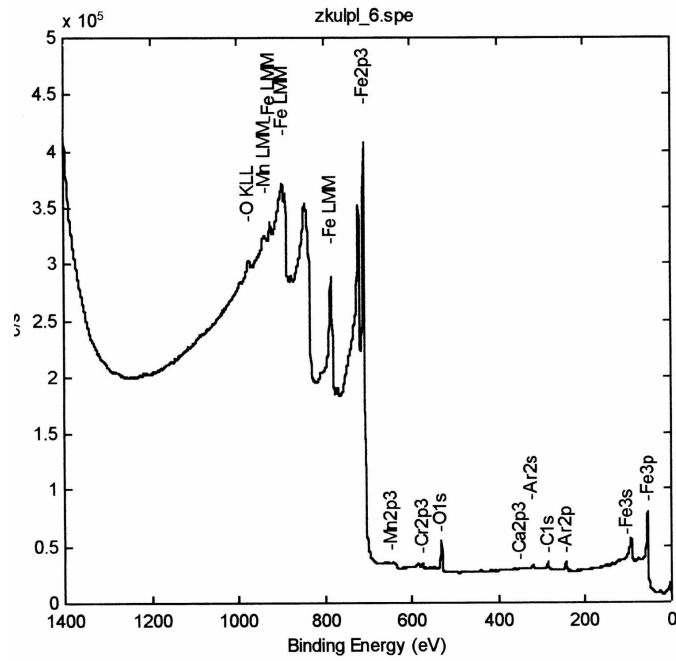
W widmach EDS zarejestrowanych w śladach tarcia kulek smarowanych olejem zawierającym 0,5% dodatku D2 nie stwierdzono pasm charakterystycznych dla

pierwiastków aktywnie reagujących z warstwą wierzchnią w trakcie tarcia, a wchodzących w skład tego dodatku: P, S, Zn (**tab. 4.1.1**). Stwierdzono natomiast obecność tlenu oraz zwiększoną, w odniesieniu do czystej stali, ilość węgla. Obecność tlenu można tłumaczyć powstawaniem związków tlenoorganicznych w wyniku przemian węglowodorów, wchodzących w skład oleju bazowego, ich reakcjami z warstwą wierzchnią w strefie tarcia, a następnie przy wzroście obciążeń redukcją do tlenków [146]. Zwiększoną ilość węgla, podobnie jak tlenu, można tłumaczyć przemianami węglowodorów podczas procesu tarcia, prowadzącymi do powstawania węglików [146]. Ilość dodatku w zastosowanej kompozycji była zbyt mała do ochrony węgla przed zatarciem. Prawdopodobnie cienka warstewka związków, będących pochodnymi dodatku, została zniszczona w czasie zacierania, stąd brak na powierzchni tarcia pierwiastków charakterystycznych dla dodatku. Na **rys. 5.2.2** przedstawiono ślad tarcia oraz mapy rozmieszczenia węgla i tlenu na jego powierzchni. Widać tu wyraźne zmiany plastyczne warstwy wierzchniej w śladzie tarcia.

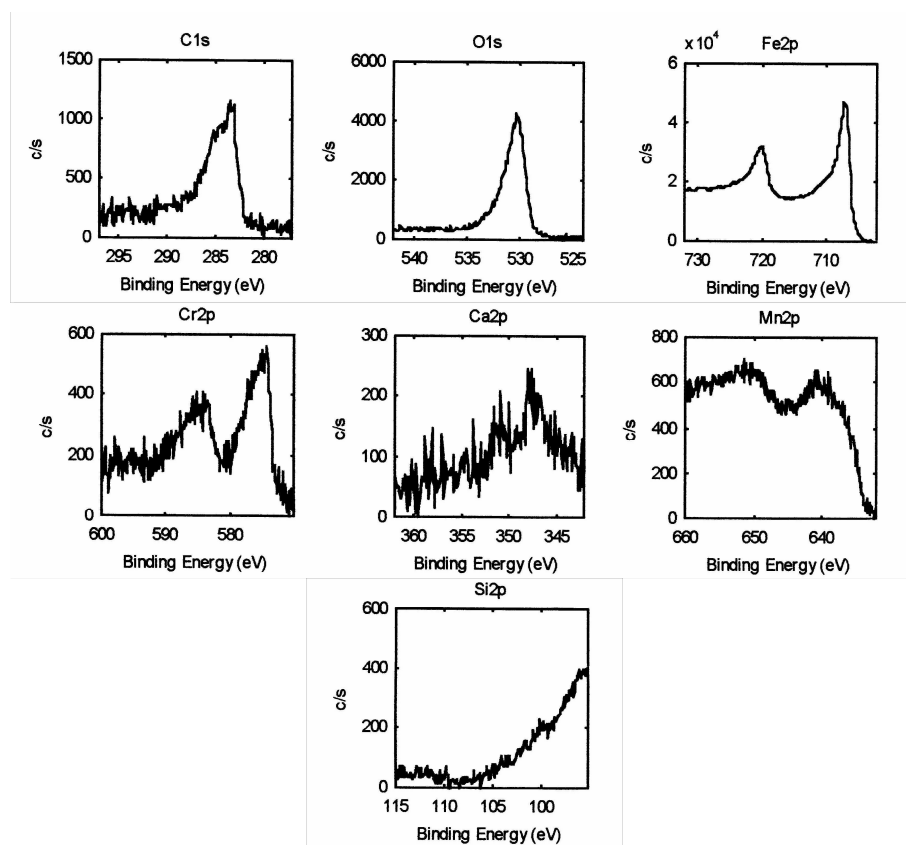


Rysunek 5.2.2. Obraz SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce podczas smarowania węgla olejem mineralnym zawierającym 0,5% dodatku D2

W celu sprawdzenia, w jakiej postaci chemicznej występują rozpatrywane pierwiastki w strefie tarcia, przeprowadzono analizę warstwy wierzchniej śladu za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS). Widma XPS zarejestrowano poza śladem tarcia, w śladzie tarcia przed trawieniem oraz po jednokrotnym i dwukrotnym trawieniu jonowym śladu za pomocą argonu. Na **rys. 5.2.3** przedstawiono widmo zarejestrowane z powierzchni kulki poza śladem tarcia, zaś na **rys. 5.2.4** zestawiono widma pasm charakterystycznych dla zidentyfikowanych pierwiastków.



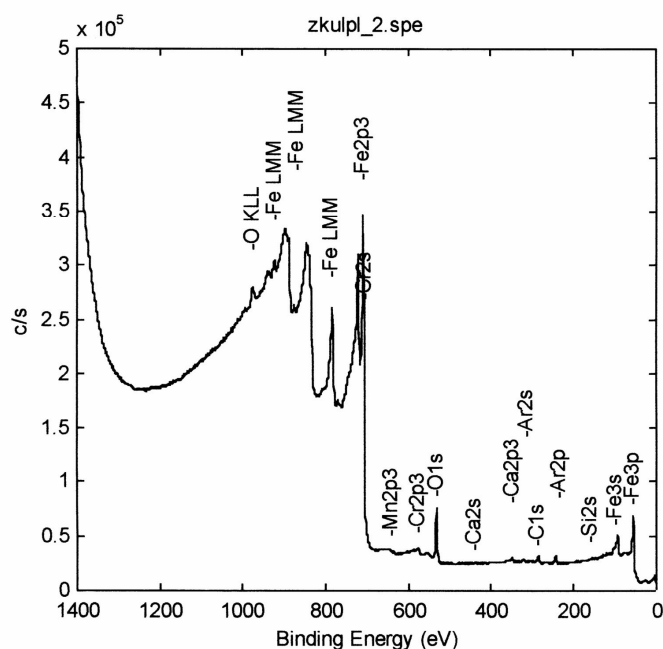
Rysunek 5.2.3. Widmo XPS zarejestrowane z powierzchni kulki stalowej poza śladem tarcia



Rysunek 5.2.4. Widma XPS fotoelektronów pierwiastków zarejestrowane z powierzchni kulki stalowej poza śladem tarcia

W widmie XPS obserwuje się pasma charakterystyczne dla pierwiastków wchodzących w skład stali (Fe, C, Mn, Cr, Si) oraz pasmo pochodzące od tlenu. Po- stać pasma żelaza wskazuje na to, że występuje ono w formie metalicznej (sygnał przy energii ok. 706,7) oraz w postaci tlenków żelaza (sygnał ok. 709,7 eV). Z kolei pasmo tlenu wskazuje, że pierwiastek ten występuje w postaci tlenków (sygnał przy ok. 530 eV), zaś węgla – że w postaci węglików (sygnał przy ok. 283 eV).

Na **rys. 5.2.5** przedstawiono widmo zarejestrowane w śladzie tarcia, gdzie war- stwa wierzchnia została poddana jednokrotnemu trawieniu jonowemu, zaś na **rys. 5.2.6** zestawiono widma pasma pierwiastków zidentyfikowanych na powierzchni śladu tarcia.

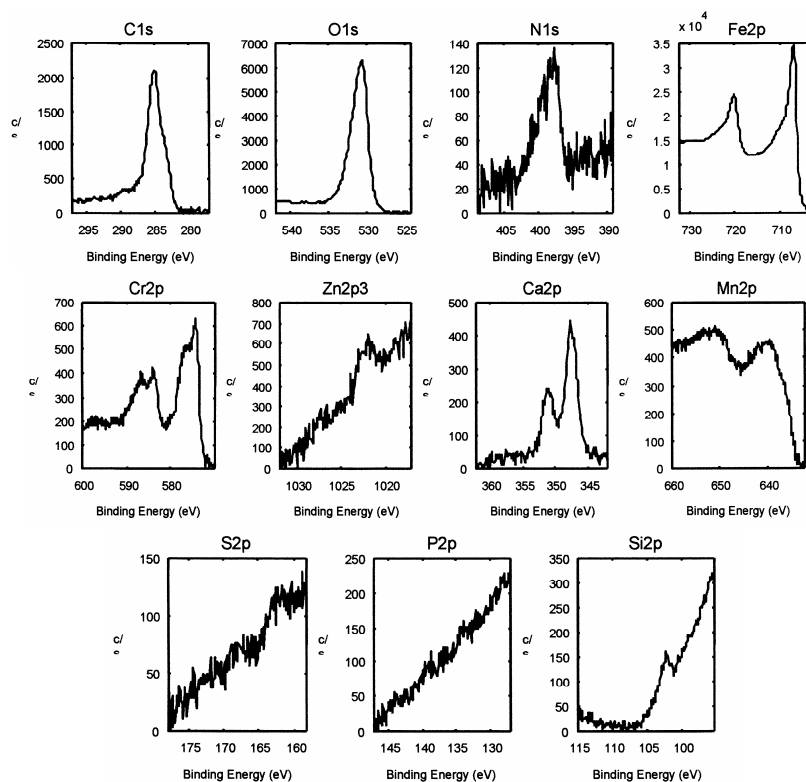


Rysunek 5.2.5. Widmo XPS zarejestrowane w śladzie tarcia po trawieniu jonowym

W celu lepszego zobrazowania różnic w poszczególnych widmach, na **rys. 5.2.7** porównano (w zakresie do 700 eV) widma zarejestrowane w śladzie tarcia przed jego trawieniem jonowym, po jego pierwszym i drugim trawieniu oraz widmo zarejestrowane z powierzchni kulki poza strefą styku.

W widmie śladu przed poddaniem go trawieniu jonowemu, poza pasmami cha- rakterystycznymi dla pierwiastków wchodzących w skład stali, znajdują się słabe pasma pochodzące od pierwiastków występujących w dodatku D2 (Zn, P). Występuje także pasmo charakterystyczne dla wapnia, który prawdopodobnie jest pozosta- łością po procesach technologicznych wytwarzania dodatku lub oleju bazowego.

Stwierdzono również obecność bardzo słabego pasma pochodzącego od azotu, które można tłumaczyć oddziaływaniem azotu z powietrza ze zaktywowaną warstwą wierzchnią stali.

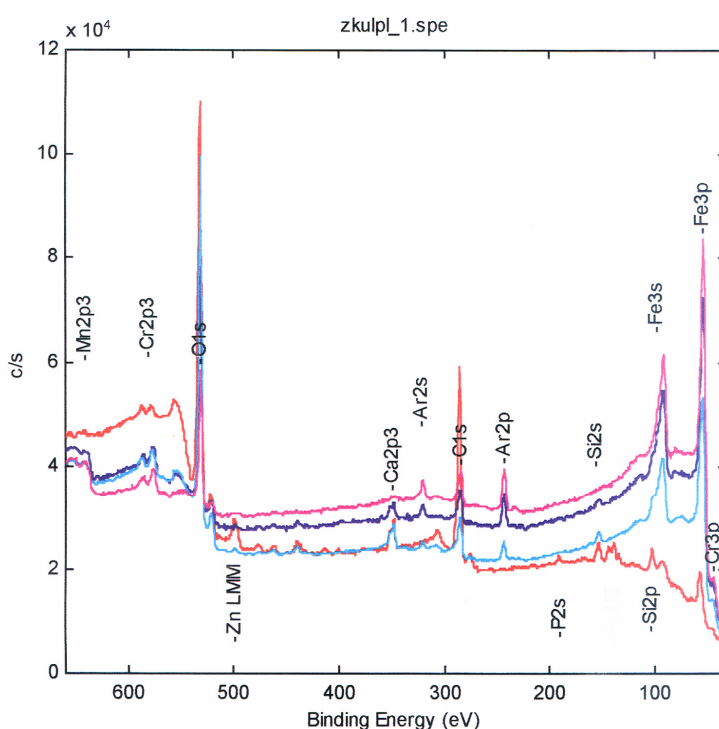


Rysunek 5.2.6. Widma XPS fotoelektronów pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia poddanym jednokrotnemu trawieniu jonowemu

W wyniku analizy uzyskanych widm XPS nie stwierdzono w nich obecności pasm pochodzących od siarki. Prawdopodobnie warstwy utworzone przez związki siarki zostały całkowicie usunięte z warstwy wierzchniej śladu w trakcie zacierania. Obserwuje się znaczący wzrost intensywności pasma pochodzącego od tlenu oraz węgla w porównaniu do widma zarejestrowanego z powierzchni kulki poza śladem (nieorganiczne związki tych pierwiastków są produktami przemian węglowodorów w strefie styku).

Po jednokrotnym oczyszczeniu śladu jonami argonu w widmie XPS nie stwierdzono obecności pasm pochodzących od pierwiastków charakterystycznych dla dodatku. Świadczy to o tym, że 0,5% zawartość dodatku D2 w oleju nie jest wystarczająca do istotnej modyfikacji warstw wierzchniej, co potwierdzają wyniki badań uzyskane za pomocą EDS, oraz fakt zatarcia węgla smarowanego tym olejem. Natomiast wciąż jest obecne (podobnie i po dwukrotnym trawieniu) intensywne pasmo charak-

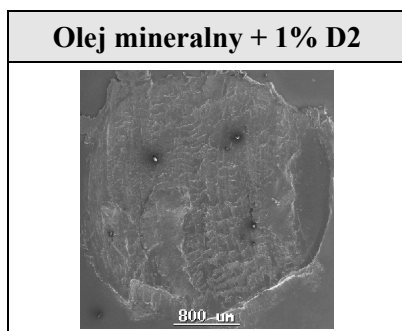
terystyczne dla tlenu. Charakter pasm Fe, Cr i Mn wskazuje, że pierwiastki te znajdują się w postaci utlenionej. Pasma pochodząca od węgla po czyszczeniach jonowych jest mniej intensywne, co oznacza, że związki węgla osadziły się w znacznej mierze na powierzchni śladu. Jednakże sygnał ten nadal jest dużo silniejszy, niż sygnał węgla stali poza strefą tarcia, co wskazuje na modyfikację warstwy wierzchniej w jej głąb przez związki węgla. Zwraca uwagę przesunięcie pasma węgla i zmiana jego kształtu w widmie zarejestrowanym w śladzie tarcia, co świadczy, że pierwiastek ten w strefie tarcia znajduje się w innej postaci niż w stali.



Rysunek 5.2.7. Porównanie widm XPS w zakresie do 700 eV: różowe – miejsce poza śladem tarcia, czerwone – ślad przed trawieniem, ciemno niebieski – ślad po jednokrotnym trawieniu, niebieski – ślad po drugim trawieniu

Na podstawie analizy wyników badań uzyskanych techniką SEM/EDS i XPS można stwierdzić, że przy niewielkiej ilości dodatku trące się elementy chronione są jedynie przez związki organiczne i nieorganiczne, będące pochodnymi utleniania i przemian węglowodorów. Związki organiczne reagują w warunkach tarcia z warstwą wierzchnią stali i ulegają dalszym przemianom, prowadząc ostatecznie do tlenków i węglików metali, wchodzących w skład stali.

Również 1% dodatku D2 w oleju jest ilością niewystarczająca do ochrony wężła przed zatarciem, stąd widoczna w strefie styku znaczna deformacja plastyczna warstwy wierzchniej – rys. 5.2.8.



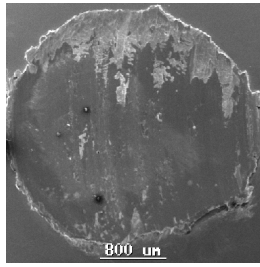
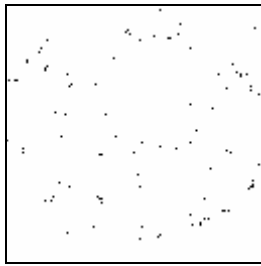
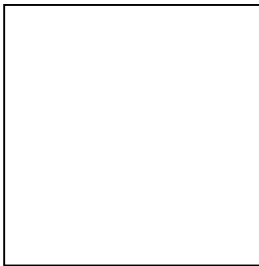
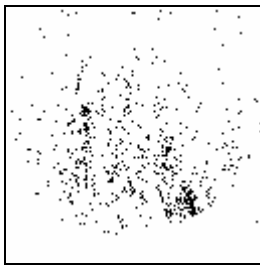
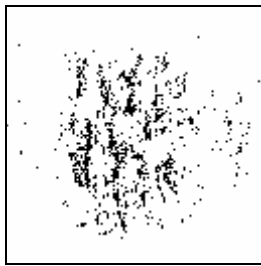
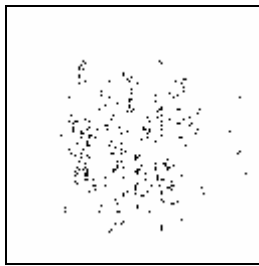
Rysunek 5.2.8. Obraz SEM śladu tarcia powstałego na kulce podczas smarowania wężła olejem mineralnym zawierającym 1% dodatku D2

Zwraca uwagę fakt, że średnica śladu na kulce smarowanej olejem zawierającym 1% D2 jest większa, niż to miało miejsce w przypadku stosowania oleju z 0,5% D2. Wynika to stąd, że dla 1% kompozycji D2 zatarcie i unieruchomienie wężła następuje przy wyższym o 500 N obciążeniu w stosunku wężła smarowanego kompozycją zawierającą 0,5% dodatku.

W widmach EDS zarejestrowanych śladach tarcia na kulkach smarowanych olejem zawierającym 1% D2 stwierdzono niewielkie ilości tlenu oraz siarki, jednak te ilości były niewystarczające do zarejestrowania map rozmieszczenia tych pierwiastków na powierzchni śladu. Zmodyfikowana olejem warstwa wierzchnia została zniszczona w czasie zacierania wężła.

Wprowadzenie do oleju 2% dodatku D2 skutkuje nie tylko zabezpieczeniem wężła przed zatarciem, lecz także wyraźną zmianą składu pierwiastkowego warstwy wierzchniej śladu tarcia. Ma to swoje odzwierciedlenie zarówno w wartości p_{oz} dla wężła smarowanego tym olejem (rys. 5.1.3b), widmach EDS, jak i mapach rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni (rys. 5.2.9). Warstwa wierzchnia śladu jest wyraźnie gładsza i nosi znamion mniejszej deformacji plastycznej. Jednakże zużycie warstwy wierzchniej wciąż jest znaczne.

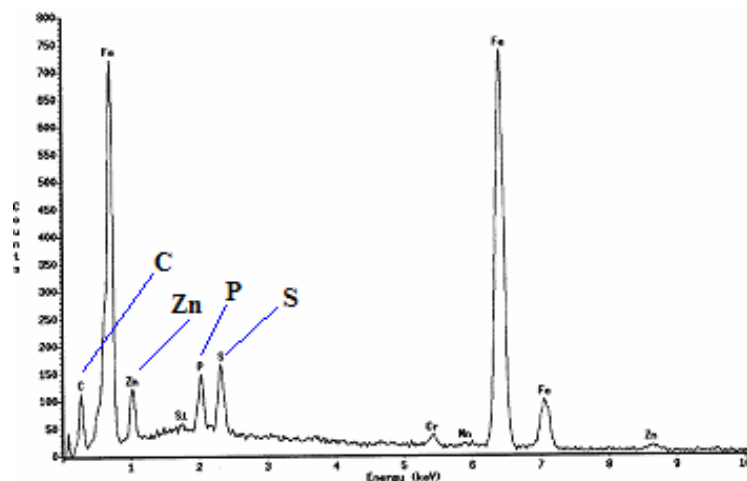
Zwiększenie stężenia dodatku najprawdopodobniej umożliwiło utworzenie w strefie styku grubszej warstewki ochronnej. W mapach rozmieszczenia pierwiastków w śladzie tarcia (rys. 5.2.9) zwraca uwagę brak tlenu.

Olej mineralny + 2% D2		
Obraz SEM	Rozmieszczenie C	Rozmieszczenie O
		
Rozmieszczenie P	Rozmieszczenie S	Rozmieszczenie Zn
		

Rysunek 5.2.9. Obraz SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce podczas smarowania wężła olejem mineralnym zawierającym 2% dodatku D2

W widmie EDS również nie stwierdza się obecności sygnału tlenu. Być może warstewki związków innych pierwiastków przykrywają warstwy związków tlenu. W widmie pojawiają się natomiast wyraźne piki charakterystyczne dla siarki, fosforu oraz cynku. Podobny charakter widm utrzymuje się także dla wyższych stężeń dodatku D2, różnią się one jedynie wysokością sygnałów, dlatego ich nie prezentowano. Na **rys. 5.2.10** przedstawiono przykładowe widmo EDS zarejestrowane ze śladu tarcia powstałego na kulce smarowanej olejem zawierającym 5% tego dodatku.

Zwiększenie stężenia dodatku D2 do 5% nie wpływa znacząco ani na wygląd widm EDS, ani map względnego rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni śladu. Zauważalne jest natomiast zmniejszenie średnicy śladu zużycia (co przekłada się na zwiększenie wartości p_{oz}), oraz zmiana wyglądu samego śladu. Rysy wzdłuż śladu tarcia są płytsze, a sam ślad bardziej wygładzony (**rys. 5.2.11**) w porównaniu do śladu utworzonego w obecności oleju zawierającego 2% dodatku D2.



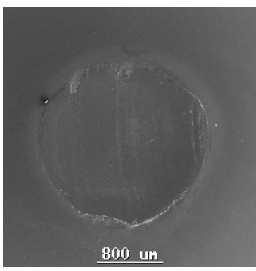
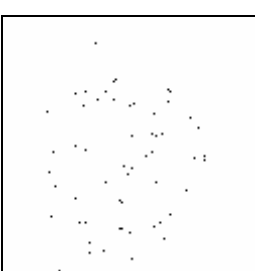
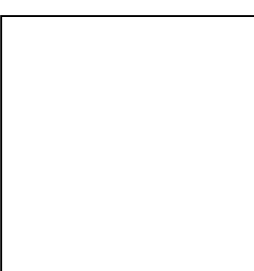
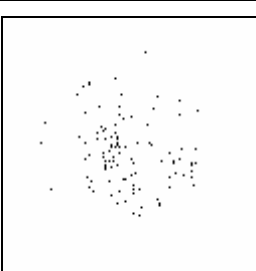
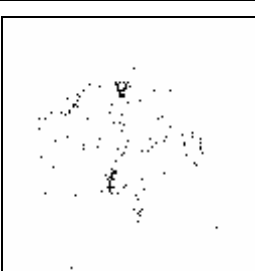
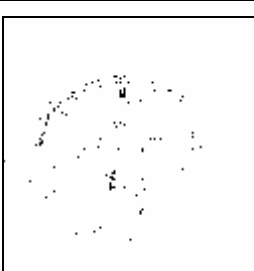
Rysunek 5.2.10. Widmo EDS zarejestrowane ze śladu tarcia kulki smarowanej olejem zawierającym 5% dodatku D2

Olej mineralny + 5% D2		
Obraz SEM	Rozmieszczenie C	Rozmieszczenie O
Rozmieszczenie P	Rozmieszczenie S	Rozmieszczenie Zn

Rysunek 5.2.11. Obraz SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce podczas smarowania węzła olejem mineralnym zawierającym 5% dodatku D2

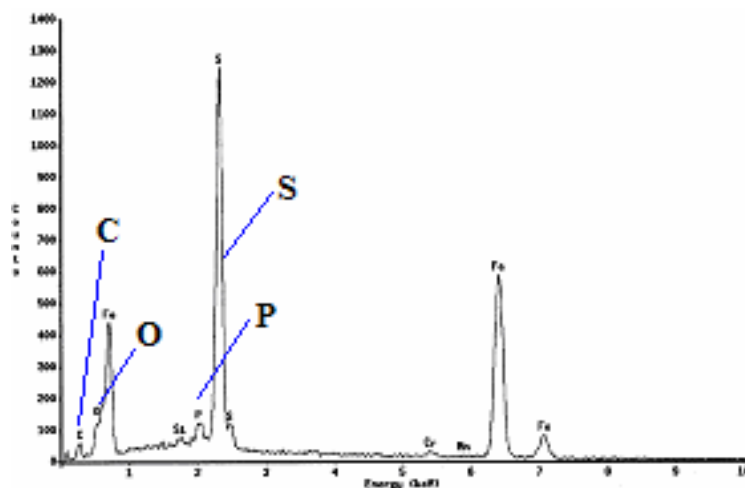
Wzrost stężenia dodatku D2 w oleju mineralnym do 7,5%, powoduje dalszą redukcję średnicy śladu zużycia (lepsze zabezpieczenie elementów węzła) – **rys. 5.2.12**. Zauważalny jest też spadek liczby punktów odzwierciedlających rozmieszczenie pierwiastków na mapach. Jednakże ten spadek nie przejawiał się adekwatnym spadkiem wartości p_{oz} , a wręcz jej znaczącym wzrostem (**rys. 5.1.3b**). Trzeba mieć na uwadze fakt, że analiza składu warstwy wierzchniej ma tu charakter względny.

Dodatkowa obróbka matematyczna, której poddawane są zarejestrowane mapy, może także wpływać na liczbę punktów odzwierciedlających rozmieszczenia pierwiastków w obrębie śladu tarcia. Dlatego też przy badaniu składu warstw wierzchnich o ilościowo zbliżonych zawartościach pierwiastków, między zarejestrowanymi mapami mogą występować pewne różnice w rozmieszczeniu pierwiastków na powierzchni.

Olej mineralny + 7,5% D2		
Obraz SEM	Rozmieszczenie C	Rozmieszczenie O
		
Rozmieszczenie P	Rozmieszczenie S	Rozmieszczenie Zn
		

Rysunek 5.2.12. Obraz SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce podczas smarowania wężła olejem mineralnym zawierającym 7,5% dodatku D2

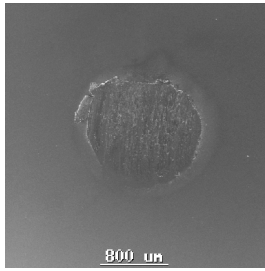

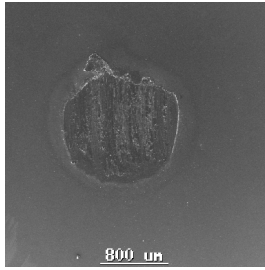
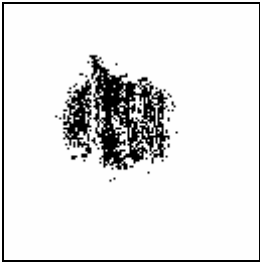
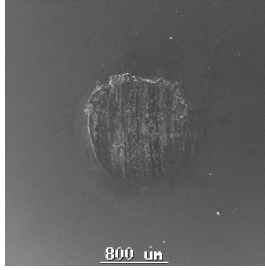
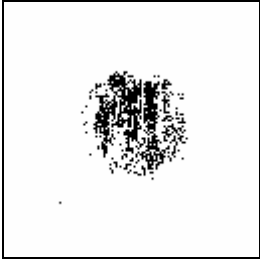
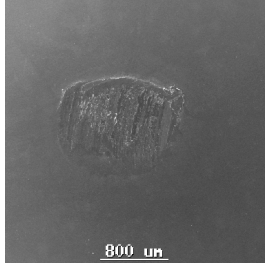
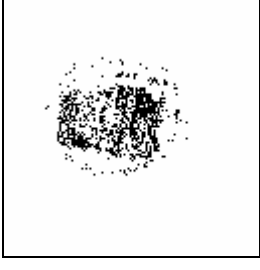
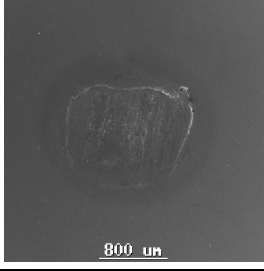
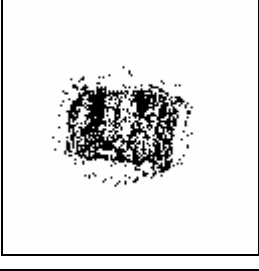
W wyniku analizy SEM/EDS warstw wierzchnich śladów tarcia, powstałych na kulkach smarowanych kompozycjami oleju mineralnego z dodatkiem D3 (zawierającym 39,7% siarki i 0,75% fosforu), stwierdzono na nich, między innymi, obecność pierwiastków pochodzących od dodatku oraz tlen – **rys. 5.2.13**. W odróżnieniu od dodatku D2, już 0,5% stężenie dodatku D3 powoduje, że w widmie EDS występuje pik charakterystyczny dla fosforu, chociaż dodatek ten zawiera dziewięciokrotnie mniej P, niż dodatek D2. Prawdopodobnie przyczyną tego jest zacieranie wężła przy niskich zawartościach (0,5% i 1%) dodatku D2 i niszczenie warstwy wierzchniej w styku (nadtopienie i przemieszanie materiału).



Rysunek 5.2.13. Przykładowe widmo EDS zarejestrowane w śladzie tarcia kulki smarowanej olejem zawierającym 5% dodatku D3

Duża ilość siarki w samym dodatku i prawdopodobnie jej znaczna reaktywność z warstwą wierzchnią powodują, że już w obecności 0,5% tego dodatku w oleju znaczna ilość tego pierwiastka odkłada się w śladzie tarcia – **rys. 5.2.14**. Zwiększenie stężenia dodatku do 1% powoduje wzrost ilości siarki odłożonej w śladzie. Dalsze wzrost zawartości dodatku D3 w oleju nie wprowadza zauważalnych zmian w składzie warstwy wierzchniej. Zaobserwowane zmiany w ilości odkładanej siarki pokrywają się ze zmianami właściwości tribologicznych. Kompozycja smarowa zawierająca dodatek D3 w ilości 0,5% charakteryzowała się wysoką wartością p_{oz} (**rys. 5.1.5b**). Wzrost stężenia do 1% spowodował wyraźny wzrost tego parametru. Dalsze zwiększanie zawartości D3 nie wpłynęło istotnie na wartość granicznego nacisku zatarcia.

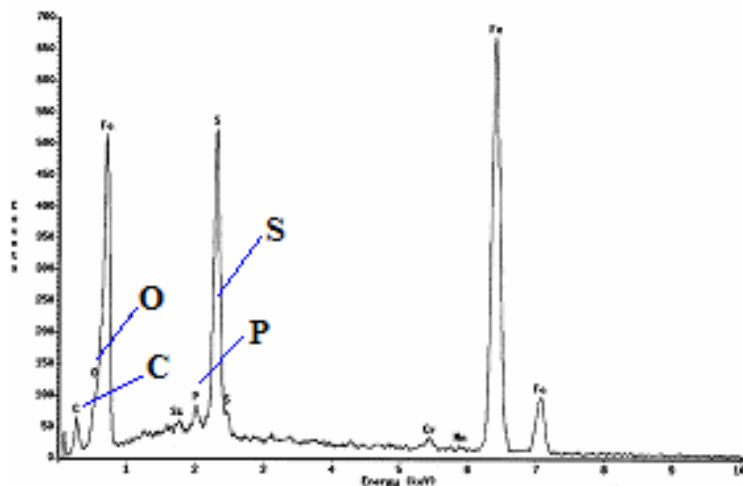
W przypadku śladów tarcia utworzonych w obecności oleju zawierającego dodatek D3 obserwuje się odkładanie się siarki także wokół śladu (**rys. 5.2.14**). Zjawisko odkładania się siarki poza strefą tarcia nie występowało w przypadku olejów z dodatkiem D2. Prawdopodobnie przyczyną tego jest duża reaktywność dodatku D3. Nagrzanie się materiału kulki wokół strefy styku wystarcza do zainicjowania reakcji z tym dodatkiem. Pozostałe pierwiastki stwierdzone w widmach EDS zarejestrowanych w śladzie tarcia (fosfor, tlen,) występują w warstwie wierzchniej w ilości niewystarczającej do zarejestrowania map ich rozmieszczenia.

Olej mineralny + D3		
	Obraz SEM	Rozmieszczenie S
0,5% D3		
1% D3		
2% D3		
5% D3		
7,5% D3		

Rysunek 5.2.14. Obraz SEM i mapy rozmieszczenia siarki zarejestrowane w śladach tarcia powstałych na kulkach smarowanych kompozycjami oleju mineralnym z różnymi ilościami dodatku D3

Dodatek D4, podobnie jak D3, oparty jest na związkach siarki i fosforu, przy czym zawiera prawie dwukrotnie mniej siarki i dwukrotnie więcej fosforu – **tab.**

4.4.1. Znajduje to swoje odzwierciedlenie w intensywności sygnałów w widmie EDS – rys. 5.2.15 (słabszy sygnał siarki i intensywniejszy fosforu). Zarejestrowane widmo wskazuje również, że w warstwie wierzchniej odkłada się tlenu.



Rysunek 5.2.15. Widmo EDS zarejestrowane w śladzie tarcia kulki smarowanej olejem zawierającym 5% dodatku D4

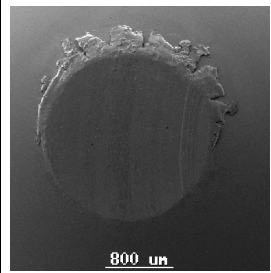

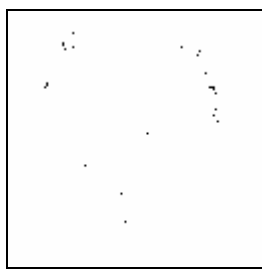

Analiza rozkładu siarki w śladzie utworzonym w obecności oleju zawierającego 0,5% dodatku D4 wykazała, że pierwiastek ten odłożył się w znaczącej ilości (rys. 5.2.16). Podobnie jak w przypadku stosowania kompozycji z dodatkiem D3, tak i tu siarka obecna jest także wokół śladu tarcia. Ilości fosforu i tlenu odłożonych w warstwie wierzchniej śladu tarcia, przy 0,5% stężenie dodatku w oleju, są zbyt małe i nie było możliwe zarejestrowanie map rozmieszczenia tych pierwiastków.

Olej mineralny + 0,5% D4	
Obraz SEM	Rozmieszczenie S

Rysunek 5.2.16. Obraz SEM i mapa rozmieszczenia siarki zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej olejem mineralnym, zawierającym 0,5% dodatku D4

Uwagę zwraca fakt, że olej zawierający 0,5% dodatku D4 chroni węzeł przed zatarciem podobnie jak olej zawierający 7,5% dodatku D2 – rys. 5.1.20. Olej z 7,5% D2 zawiera znacznie więcej pierwiastków aktywnych w warunkach tarcia (10-ciokrotnie więcej S i aż 65-ciopieciokrotnie więcej P), niż olej z 0,5% D4. Tak duże różnice w ilości pierwiastków nie znalazły odzwierciedlenia ani w wartościach p_{oz} ani w ilości siarki odłożonej w śladach tarcia. Prawdopodobnie istotną rolę odgrywa budowa chemiczna dodatków.

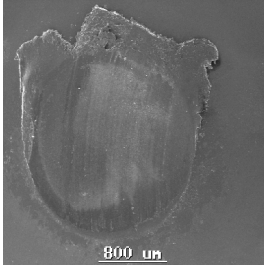
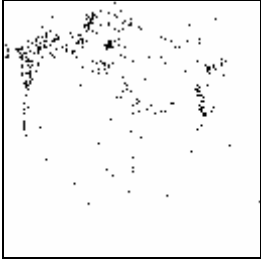
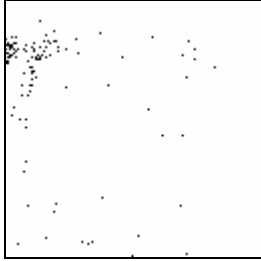
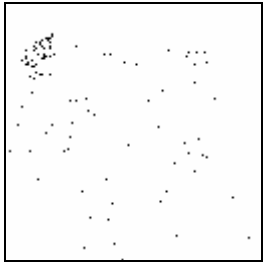

Zwiększenie stężenia dodatku D4 w oleju do 1% ma swoje odzwierciedlenie nie tylko w widmie, gdzie wzrasta intensywność sygnałów charakterystycznych dla poszczególnych pierwiastków, ale także w mapach rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni (rys. 5.2.17).

Olej mineralny + 1% D4			
Obraz SEM	Rozmieszczenie O	Rozmieszczenie P	Rozmieszczenie S
			

Rysunek 5.2.17. Obraz SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej olejem mineralnym, zawierającym 1% D4

Na mapach zarejestrowanych w śladzie powstałym na kulce smarowanej olejem zawierającym 1% dodatku D4, widać niewielkie ilości tlenu i fosforu, które są najbardziej skupione w okolicy wyniesienia materiału ze śladu. Zwraca uwagę też duża ilość siarki wbudowanej wokół śladu tarcia. W przypadku dodatku D3, siarka wokół śladu wbudowywała się w mniejszej ilości. Może to być spowodowane większym grzaniem się warstwy wierzchniej w styku smarowanym olejem z dodatkiem D4 i/lub odmiennym mechanizmem oddziaływań stalowej warstwy wierzchniej i tych dodatków.

Zwiększenie stężenia tego dodatku do 2% spowodowało wzrost ilości siarki odłożonej w śladzie tarcia – rys. 5.2.18.

Olej mineralny + 2% D4		
Obraz SEM	Rozmieszczenie C	Rozmieszczenie O
		
Rozmieszczenie P	Rozmieszczenie S	
		

Rysunek 5.2.18. Obraz SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej olejem mineralnym, zawierającym 2% dodatku D4

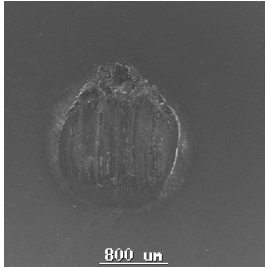
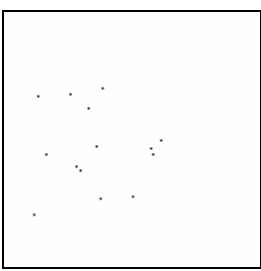
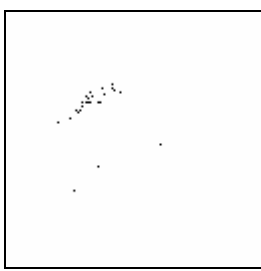
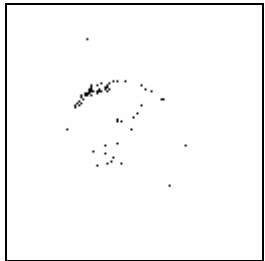
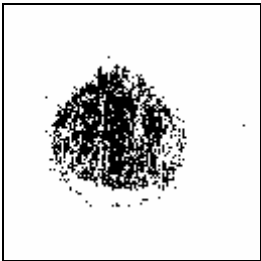
Rozmieszczenie siarki w obrębie analizowanego śladu jest podobne do obserwowanego przy niższych stężeniach tego dodatku w oleju (widoczne w śladzie tarcia pasy wzdłuż kierunku tarcia). Mapy rozmieszczenia tego pierwiastka wskazują na to, że siarka nie pokrywa równomiernie całej warstwy wierzchniej śladów. Może to być spowodowane zbyt małą zawartością dodatku w tych kompozycjach i przez to gorszą modyfikacją chemiczną stali. Znalazło to swoje odzwierciedlenie w zbliżonych, i stosunkowo niskich, wartościach p_{oz} (ok. 1200 N/mm²) dla tych kompozycji – **rys. 5.1.8b**.

Zwiększenie stężenia dodatku D4 do 2% spowodowało także wzrost ilości węgla odłożonego w warstwie wierzchniej śladu. Ilość związków węgla odłożonych w śladach tarcia, powstałych na kulkach smarowanych olejem zawierającym 0,5% i 1% D4, była na tyle mała, że nie było możliwe zarejestrowanie map rozmieszczenia tego pierwiastka w śladzie tarcia.

Mapy rozmieszczenia pierwiastków, zarejestrowane z powierzchni śladu tarcia na kulce smarowanej olejem zawierającym 5% D4 (**rys. 5.2.19**), wskazują na spadek ilości węgla oraz znaczący wzrost ilości związków siarki w warstwie wierzchniej śladu i praktycznie zanik tego pierwiastka wokół strefy styku. Siarka pokrywa nie-

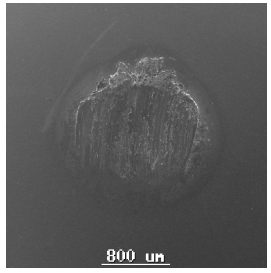
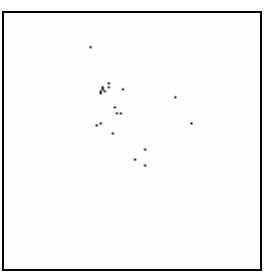
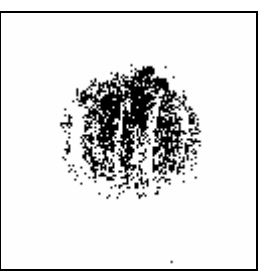
mał całą powierzchnię śladu. Znalazło to też swoje odzwierciedlenie w dwukrotnym zwiększeniu odporności stali na zacieranie, w porównaniu do stali smarowanej kompozycją z mniejszą zawartością dodatku D4.

Brak siarki wokół śladu tarcia można tłumaczyć spadkiem temperatury w styku. Lepsza modyfikacja warstwy wierzchniej związkami siarki (pokrycie nimi całej strefy styku) spowodowała, że spadła liczba szczepień adhezyjnych stal-stal pomiędzy trącymi się elementami. Tym samym zmniejszyła się intensywność nagrzewania warstwy wierzchniej i temperatura wokół śladu stała się zbyt niska, by zaszła reakcja pomiędzy stalą i dodatkiem.

Olej mineralny + 5% D4		
Obraz SEM	Rozmieszczenie C	Rozmieszczenie O
		
Rozmieszczenie P	Rozmieszczenie S	
		

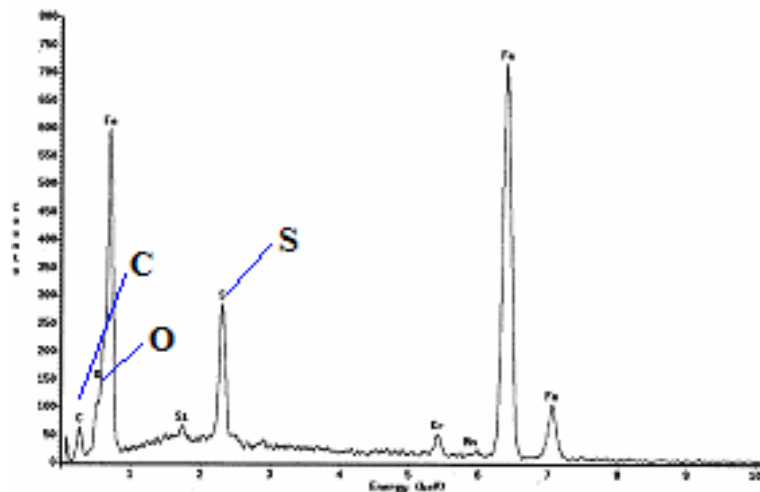
Rysunek 5.2.19. Obraz SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej olejem mineralnym, zawierającym 5% dodatku D4

Zwiększenie w oleju stężenia dodatku D4 do 7,5% spowodowało dalszy spadek ilości węgla odłożonego w śladzie – nie udało się zarejestrować mapy rozmieszczenia tego pierwiastka – rys. 5.2.20. Wzrost stężenia dodatku D4 mógł zmniejszyć oddziaływanie węglowodorów z warstwą wierzchnią elementów roboczych i tym samym późniejszym ich przekształceniem w nieorganiczne związki węgla lub związki węgla zostały przykryte związkami siarki.

Olej mineralny + 7,5% D4		
Obraz SEM	Rozmieszczenie P	Rozmieszczenie S
		

Rysunek 5.2.20. Obraz SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej olejem mineralnym, zawierającym 7,5% dodatku D4

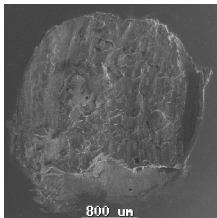
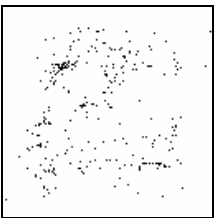
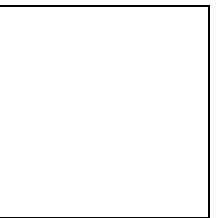
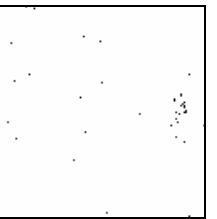
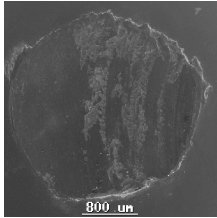
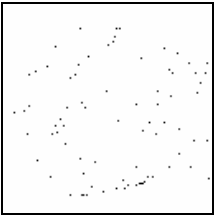
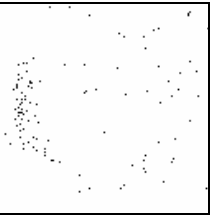
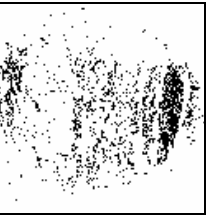
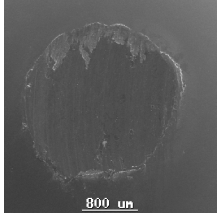
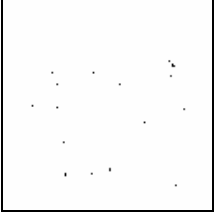
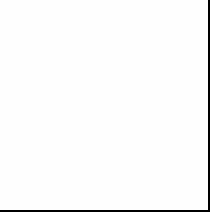
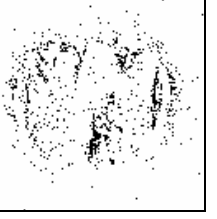
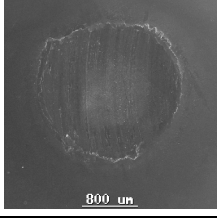
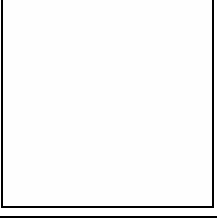
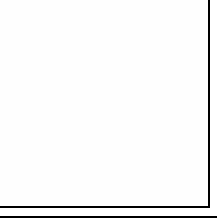
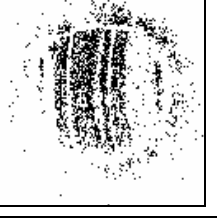
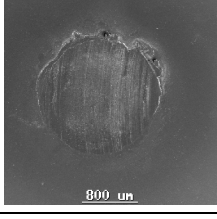
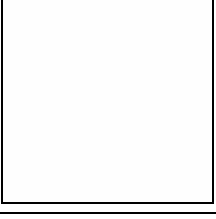
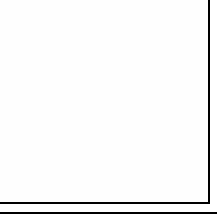
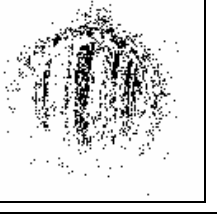
W przypadku kompozycji smarowych zawierających dodatek D7 (dodatek zawierający jako pierwiastek aktywny tylko siarkę) w warstwie wierzchniej w strefie tarcia, niezależnie od stężenia dodatku, stwierdzono oprócz siarki obecność węgla i tlenu. Świadczą o tym zarejestrowane widma EDS. Przykładowe widmo, zarejestrowane ze śladu tarcia powstałego na kulce smarowanej olejem zawierającym 5% D7, przedstawiono na rys. 5.2.21.



Rysunek 5.2.21. Widmo EDS zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej olejem zawierającym 5% dodatku D7

Na rys. 5.2.22 przedstawiono mapy rozkładu pierwiastków w obrębie śladów tarcia powstałych na kulkach smarowanych kompozycjami oleju mineralnego i dodatku D7. Porównując mapy rozmieszczenia pierwiastków w śladzie powstałym przy smarowaniu olejem z 0,5% D7 zwraca uwagę zwiększona ilość węgla w stosunku do aktywnego pierwiastka dodatku (siarki). Podobny efekt obserwowano dla D2, gdy

był użyty w ilości niewystarczającej do ochrony węzła przed zatarciem. Zjawisko to, w obydwu przypadkach, prawdopodobnie spowodowane jest przemianami węglowodorów podczas procesu tarcia, prowadzącymi do powstawania węglików. Przy braku lub niedostatecznej ilości dodatków AW/EP węzeł chroniony jest przede wszystkim przez olej bazowy i produkty jego przemian chemicznych.

Olej mineralny + D7				
	Obraz SEM	Rozmieszczenie C	Rozmieszczenie O	Rozmieszczenie S
0,5% D7				
1% D7				
2% D7				
5% D7				
7,5% D7				

Rysunek 5.2.22. Obrazy SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladach tarcia powstałych na kulkach smarowanych kompozycjami oleju mineralnego i dodatku D7

Zwiększanie zawartości dodatku D7 w oleju mineralnym powoduje spadek udziału związków węgla w warstwie wierzchniej śladu tarcia. Maleje też zawartość

tlenu w śladzie. Mapę rozmieszczenia tlenu zarejestrowano tylko dla 1% zawartości dodatku D7. Brak tlenu w śladzie tarcia na kulce smarowanej olejem z 0,5% D7 może być spowodowany silną deformacją warstwy wierzchniej, na skutek zatarcia węzła. Wzrost stężenia tego dodatku w oleju zwiększa także ilości siarki odkładanej w śladzie – **rys. 5.2.22**. Pierwiastek ten odkłada się także w dużej ilości w pobliżu śladu zużycia. Prawdopodobnie przyczyną tego jest, podobnie jak we wcześniej omówionych przypadkach, nagrzanie się obszaru wokół strefy tarcia i tym samym termiczna aktywacja dodatku. Tu, podobnie jak w przypadku kompozycji z dodatkiem D4, wzrost stężenia z 5% do 7,5% powoduje spadek ilości siarki wokół śladu. Wskazuje to na obniżenie się temperatury w styku na skutek zmniejszenia się ilości szczytów adhezyjnych stal-stal, a więc ma miejsce lepsza modyfikacja chemiczna warstwy wierzchniej współpracujących elementów.

Przeprowadzone analizy warstw wierzchnich śladów tarcia, które powstały w warunkach zacierania, podczas badania właściwości smarnych przygotowanych modelowych środków smarowych, pozwoliły stwierdzić, że w modyfikacji warstwy wierzchniej biorą udział nie tylko obecne w dodatku AW/EP pierwiastki aktywne tribologicznie, **lecz także olej bazowy**. Świadczy o tym zwiększona w stosunku do stali niesmarowanej ilość węgla, odłożona w warstwie wierzchniej śladów tarcia oraz obecność tlenu. W przypadku niektórych dodatków (D2, D7), wraz ze zwiększaniem stężenia dodatku maleje ilość tlenu i węgla odłożonego w śladzie. Może to być spowodowane przykrywaniem związków tych pierwiastków związkami pierwiastków aktywnych dodatków (np. siarki) lub spadkiem udziału produktów przemian oleju bazowego w modyfikacji warstwy wierzchniej w warunkach zacierania. Zaobserwowano też odwrotne zjawisko – wzrost ilości związków węgla i tlenu odłożonych w śladzie wraz ze wzrostem stężenia dodatku. Wystąpiło ono dla kompozycji zawierających D4. Dalsze zwiększenie stężenia dodatku D4 do 5% i 7,5% spowodowało spadek ilości węgla odłożonego w śladzie.

Ilość węgla i tlenu odłożonych w śladzie tarcia jest zależna nie tylko od ilości dodatku w kompozycji smarowej, **ale również od jego rodzaju**. Stwierdzono, że podczas smarowania węzła kompozycjami dodatków, które lepiej chronią węzeł w warunkach zacierania (np. wysokie wartości p_{oz} dla kompozycji z D3), odkłada się mniej związków tlenu i węgla, niż gdy w oleju obecne są dodatki słabiej chroniące

stal (np. D2, D7). Wyniki te wskazują, że **związki tlenu i węgla biorą udział w modyfikacji warstwy wierzchniej i być może wpływają na trwałość filmu smarowego.**

Wzrost stężenia dodatku powoduje wzrost udziału pierwiastków aktywnych tribologicznie (np. P, S) w składzie warstwy wierzchniej śladu zużycia. Jednak ilość związków danego pierwiastka odłożona w śladzie jest ściśle uzależniona **od rodzaju dodatku (jego budowy chemicznej i tym samym aktywności), a nie zawartości w nim pierwiastków aktywnych.** Np. dodatki D2 i D7 mają zbliżoną zawartość siarki, lecz udział związków siarki w składzie zmodyfikowanej warstwy wierzchniej jest znacząco mniejszy dla D2 niż D7. Z kolei kompozycja zawierająca 0,5% dodatku D4 chroni węzeł przed zatarciem podobnie jak kompozycja zawierająca 7,5% D2 – **rys. 5.1.20.** Olej z 7,5% D2 zawiera znacznie więcej pierwiastków aktywnych w warunkach tarcia (10-ciokrotnie więcej S i aż 65-ciopięciokrotnie więcej P), niż olej z 0,5% D4. Tak duże różnice w ilości pierwiastków nie znalazły odzwierciedlenia ani w wartościach p_{oz} , ani w ilości siarki odłożonej w śladach tarcia.

Stwierdzono także, że w przypadku kompozycji olejowych, które dobrze zabezpieczają węzeł w warunkach zacierania (wszystkie kompozycje z D3 oraz 5% i 7,5% kompozycje D4), ma miejsce znaczna modyfikacja warstwy wierzchniej styku związkami pierwiastka aktywnego – w badanych przypadkach związkami siarki. Związki pierwiastka aktywnego ze stałą pokrywają praktycznie całą powierzchnię śladu tarcia. W przypadku tych kompozycji też mniej siarki wbudowuje się wokół śladu tarcia, niż gdy węzeł smarowany był olejami wykazującymi słabsze właściwości przeciwzatarciowe (niższe wartości p_{oz}). Zjawisko to można tłumaczyć niższą temperaturą w styku, gdy jest on smarowany olejem dobrze chroniącym węzeł w warunkach zacierania. Intensywniejsza modyfikacja warstwy wierzchniej w strefie styku związkami siarki przez składniki oleju, powoduje spadek liczby szperein pomiędzy współpracującymi elementami. Tym samym strefa styku w mniejszym stopniu nagrzewa się – mniej energii wymaga zerwanie szperein pomiędzy powierzchniami pokrytymi związkami siarki, niż układu stal-stal.

Analiza warstwy wierzchniej śladów tarcia, po przeprowadzonych testach tribologicznych w warunkach zacierania, dała jedynie informację o warstwie wierzchniej, której skład ukształtował się w czasie całego testu badawczego. Nie wyjaśniła natomiast przyczyny zróżnicowania oddziaływania środków smarowych opisanego

w rozdz. 5.1. Stwierdzono, że w rozwiązaniu tego zagadnienia najwięcej informacji wniesie rozpoznanie przemian towarzyszących przechodzeniu od smarowania granicznego do zacierania, a więc w obszarze, gdzie następuje przerwanie filmu smarowego i rozpoczyna się modyfikacja warstwy wierzchniej.

5.3. Badanie i opis specyfiki przemian zachodzących w warstwie wierzchniej w różnych fazach procesu tarcia

5.3.1 Powierzchniowa analiza materiałowa strefy styku

W celu wyjaśnienia zróżnicowania oddziaływania środków smarowych, zbadano przemiany zachodzących w warstwie wierzchniej z udziałem oleju zawierającego dodatki AW/EP. Badania przeprowadzono dla wybranych kompozycji smarowych z zastosowaniem aparatu czterokulowego T-02, przerywając bieg badawczy przy określonym obciążeniu: niższym (o 400 N) od P_t , równym P_t i wyższym (o 400 N) od P_t (p. rozdz. 4.2.3). Utworzone na elementach testowych ślady tarcia poddano wszechstronnej analizie.

Badania tribologiczne z przerywanymi biegami przeprowadzono dla kompozycji smarowych oleju mineralnego SN 400 z dodatkami D2 i D3, użytymi w stężeniach 0,5; 1; 2; 5; 7;5% wag. Dodatki te tworzą z bazą mineralna kompozycje smarowe, które w warunkach zacierania w sposób odmienny modyfikują warstwę wierzchnią: D2 – słabiej reaguje z warstwą wierzchnią w strefie styku i jego kompozycje charakteryzują się stosunkowo niskimi wartościami p_{oz} , zaś D3 – intensywniej reaguje ze stalą, a jego kompozycje wykazują dobre właściwości przeciwzatarciowe. Po przeprowadzonych testach zmierzono średnice powstałych śladów tarcia. Wyniki pomiarów (średnie z trzech kulek i co najmniej trzech biegów) zestawiono w **tab.**

5.3.1.1.

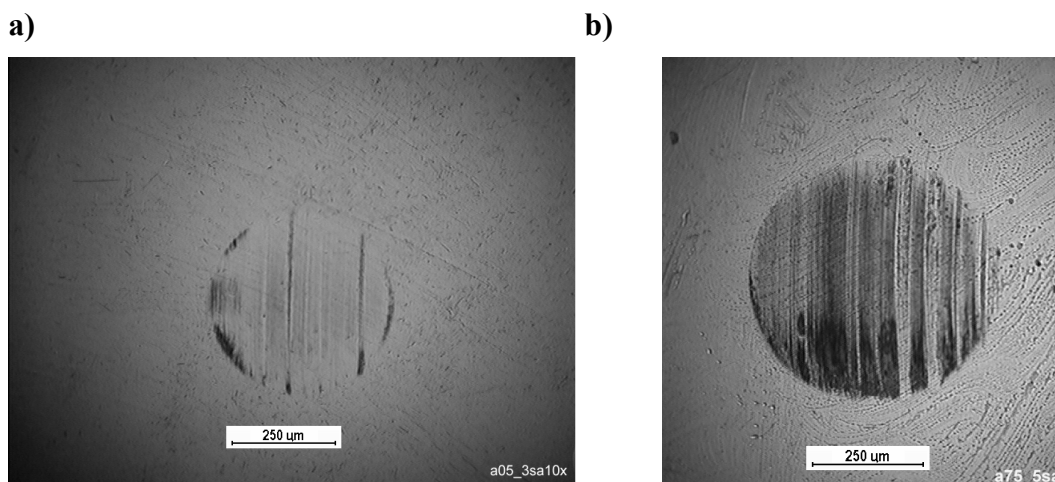
W wyniku analizy uzyskanych śladów tarcia przeprowadzonej za pomocą mikroskopu optycznego stwierdzono, że niezależnie od zastosowanego dodatku i jego stężenia, w śladach tarcia powstałych w strefie styku przed przerwaniem filmu smarowego, czyli przed osiągnięciem P_t , występują ciemne smugi. Ślady te nie mają typowych znamion zużycia warstwy wierzchniej. Na niektórych śladach obserwowano jedynie pojedyncze rysy, które prawdopodobnie powstały w wyniku kontaktu z większymi występami nierówności.

Tabela 5.3.1.1. Średnice śladów tarcia po biegach przerywanych

Próbka *	$d_{\text{śred. serii}}$ [mm]
D2_05_3s	0,46
D2_05_pt	0,79
D2_05_5s	1,17
D2_1_4s	0,51
D2_1_5s	1,13
D2_2_4s	0,50
D2_2_pt	0,57
D2_2_6s	1,44
D2_5_5s	0,53
D2_5_pt	0,92
D2_5_7s	1,52
D2_75_5s	0,53
D2_75_pt	0,94
D2_75_7s	1,17
D3_05_3s	0,44
D3_05_pt	0,57
D3_05_5s	0,87
D3_1_4s	0,49
D3_1_pt	0,61
D3_1_6s	0,86
D3_2_4s	0,48
D3_2_pt	0,63
D3_2_6s	0,75
D3_5_4s	0,48
D3_5_pt	0,60
D3_5_6s	0,66
D3_75_5s	0,53
D3_75_pt	0,60
D3_75_7s	0,69

* symbol dodatku_ stężenie dodatku_ czas przerywania testu (czas przerywania testów jest różny, ponieważ dla poszczególnych kompozycji różny był czas, przy którym osiągnięto obciążenie powodujące przerywanie filmu smarowego)

Na rys. 5.3.1.1 przedstawiono przykładowe obrazy mikroskopowe śladów tarcia, powstałych na kulkach smarowanych kompozycjami dodatku D7. Widoczne są na nich ciemne smugi, układające się zgodnie z kierunkiem tarcia, przy czym mają one intensywniejsze zabarwienie w strefie wejściowej styku. Intensywność zabarwienia rośnie wraz ze wzrostem stężenia dodatku. Analogiczne zjawisko występuje dla wszystkich badanych olejów. Sugeruje to, że ciemne smugi w obszarze styku są odłożonymi pochodnymi składników środka smarowego.

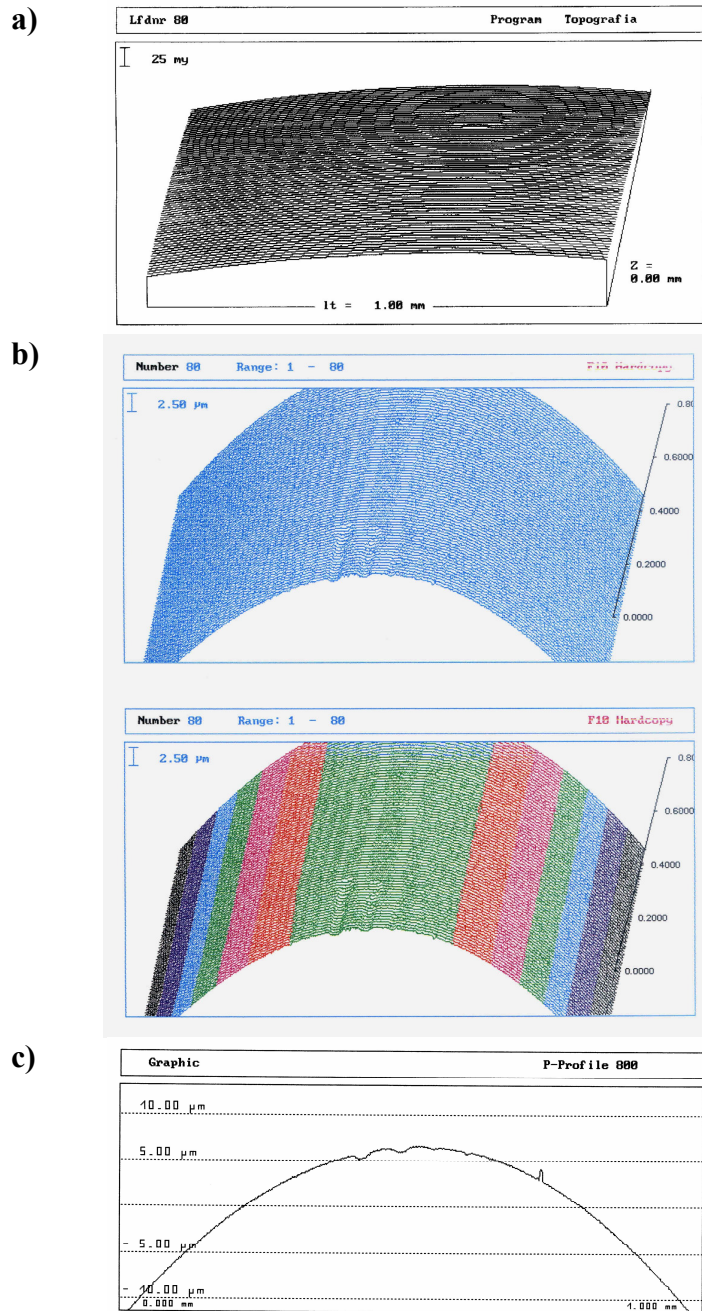


Rysunek 5.3.1.1. Fotografie śladów tarcia powstałych przed przerwaniem filmu smarowego na kulkach smarowanych olejem zawierającym: a) 0,5% D2, b) 7,5% D2

Zaprezentowane na **rys. 5.3.1.1** ślady różnią się wielkością. Wynika to z faktu, że średnica śladu przed P_t jest uzależniona od obciążenia, przy którym przzerwano test i tym samym od ugięcia kulek. Testy przerywano, gdy obciążenie było mniejsze o ok. 400 N od obciążenia, przy którym następowało przerwanie filmu smarowego. Tak więc, im większą trwałością filmu smarowego (wyższe P_t) charakteryzuje się dana kompozycja, tym większa jest średnica śladu. Dla danego obciążenia ślady mają zbliżoną wielkość, niezależnie od stężenia i rodzaju dodatku.

W celu sprawdzenia, czy ślad powstały przed P_t rzeczywiście nie noszą znamion zużycia, wykonano badanie profilograficzne powierzchni w śladzie tarcia, na którym poza charakterystycznymi ciemnymi smugami były widoczne pojedyncze jasne rysy. Wyniki tych badań przedstawiono na **rys. 5.3.1.2**.

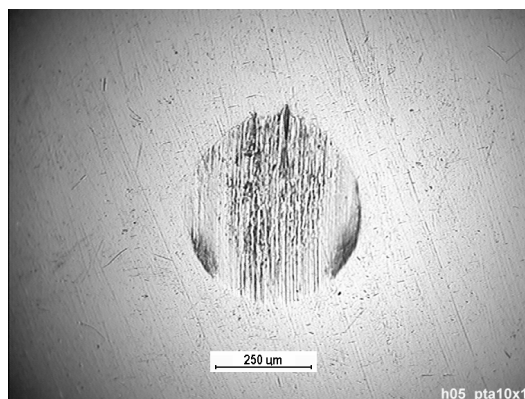
Jak widać z **rys. 5.3.1.2a**, na profilogramie ogólnym powierzchni nie obserwuje się żadnych zmian profilu w obrębie badanego obszaru. Dopiero powiększenie obrazu profilu powierzchni – **rys. 5.3.1.2b** uwidacznia niewielkie zmiany profilu, odpowiadające pojedynczym rysom zużycia, obserwowanym pod mikroskopem optycznym jako jaśniejsze linie. Zmiany te są lepiej widoczne na profilu przedstawionym na **rys. 5.3.1.2c**. Przeprowadzone badania profilograficzne potwierdziły, że **obserwowane pod mikroskopem optycznym ciemne smugi w obrębie śladu tarcia nie są dowodem ubytków materiału, lecz prawdopodobnie obecności bardzo cienkich warstewek produktów reakcji warstwy wierzchniej stali ze składnikami kompozycji smarowej.**



Rysunek 5.3.1.2. Profilogramy powierzchni śladu tarcia powstałego przed P_t na kulce smarowanej olejem zawierającym 7,5% dodatku D2: a) widok ogólny, b) powiększenia, c) pojedynczy profil

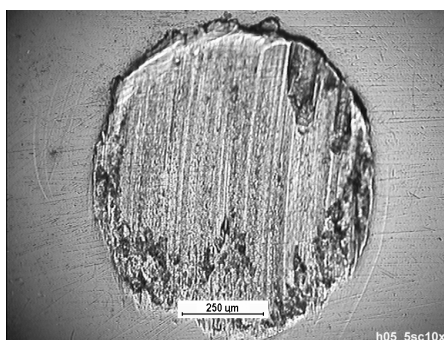
W wyniku analizy optycznej śladów, które powstały na kulkach w momencie przerwania filmu smarowego (w P_t) stwierdzono, że na ich wielkość składa się kilka czynników. Jednym z nich jest wielkość obciążenia, przy którym zachodzi inicjacja zacierania, drugim rodzaj i stężenia dodatku, trzecim prawdopodobnie wielkość występów nierówności, gdzie najszybciej dochodzi do kontaktu metal-metal. W obserwowanych śladach zacieranie zaczyna się w pasie środkowym strefy styku, a więc w miejscu występowania maksimum naprężeń Hertza. Boczne obszary strefy styku,

podobnie jak to obserwowano w śladach przed przerwaniem filmu smarowego, nie noszą znamion zużycia. Stanowią je ciemne smugi będące najprawdopodobniej produktami reakcji stali i składników oleju. Na **rys. 5.3.1.3** przedstawiono przykładowy ślad powstały na kulce podczas inicjacji zacierania.



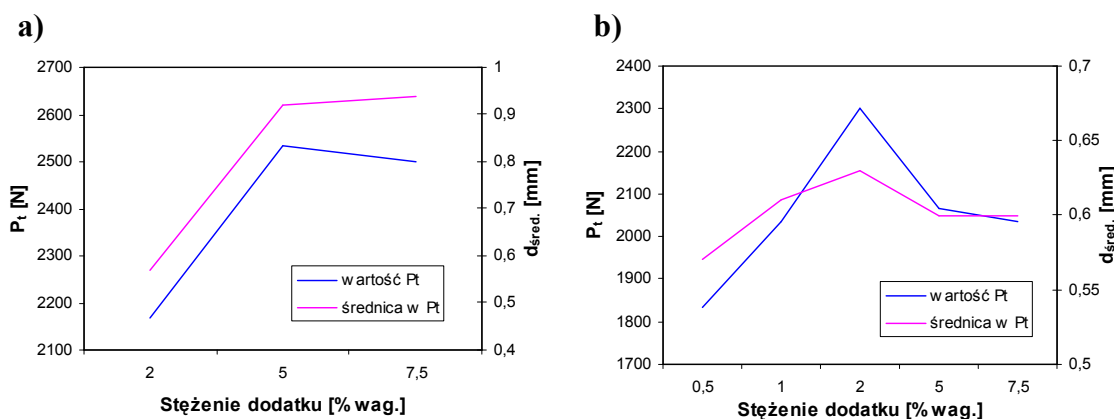
Rysunek 5.3.1.3. Fotografia śladu tarcia powstałego w P_t na kulce smarowanej olejem zawierającym 0,5% dodatku D3

W śladach tarcia powstałych po przekroczeniu P_t widoczne jest już typowe zużycie warstwy wierzchniej kulek w całej strefie styku – **rys. 5.3.1.4**. Na żadnym ze śladów nie zaobserwowano ciemnych smug, które były widoczne w śladach powstałych przy niższych obciążeniach.



Rysunek 5.3.1.4. Fotografia śladu tarcia powstałego po przekroczeniu P_t na kulce smarowanej olejem zawierającym 0,5% dodatku D3

Odnosząc wielkości śladów powstałych przy obciążeniu odpowiadającym P_t i obciążeniu o 400 N wyższym do właściwości smarnych badanych kompozycji stwierdzono, że w momencie przerwania filmu smarowego (P_t) wykazują one podobną zależność od stężenia dodatku, jak trwałość filmu smarowego – **rys. 5.3.1.5**. Ta tendencja dotyczy tylko takich stężeń dodatków w kompozycjach smarowych, które były wystarczające do ochrony wężła przed zatarciem.



Rysunek 5.3.1.5. Porównanie zależności średniej średnicy śladów zużycia powstałych przy obciążeniu powodującym przerwanie filmu smarowego (P_t) oraz trwałości filmu smarowego określonej wartością P_t od zawartości w oleju mineralnym dodatku: a) D2, b) D3

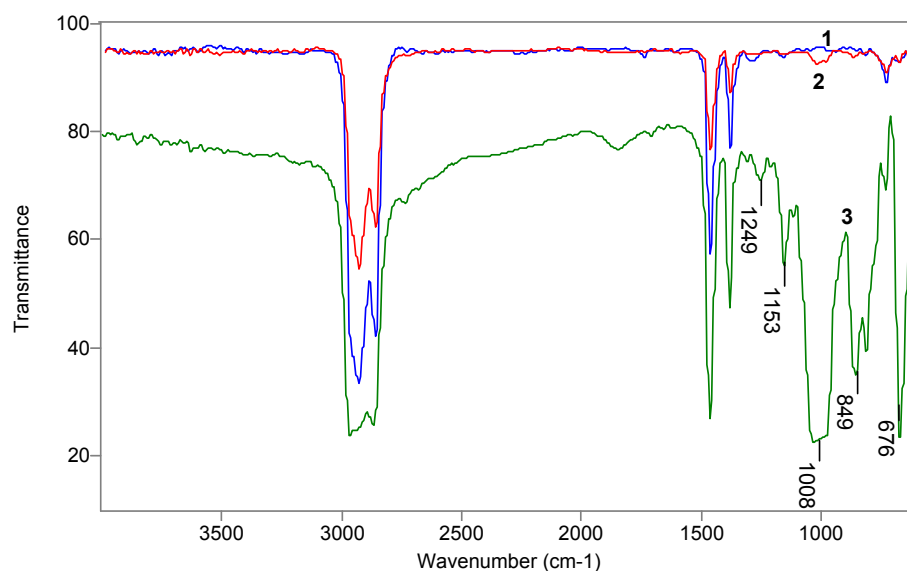
Przy obciążeniu wyższym od obciążenia powodującego przerwanie filmu smarowego nie wystąpiła podobna zależność wielkości średniej średnicy śladów i wartości P_t od stężenia dodatku. Tłumaczyć to można następująco: w pierwszych sekundach po przekroczeniu obciążenia zacierającego gwałtownie rośnie moment tarcia, co wykazały testy tribologiczne prowadzone w warunkach zacierania (rozdz. 5.1). Dopiero po pewnym czasie obserwuje się jego spadek i stabilizację warunków tarcia. W obszarze pomiędzy gwałtownym wzrostem i obniżeniem momentu tarcia dochodzi do największego zużywania warstwy wierzchniej [12, 43]. Czas potrzebny na obniżenie momentu tarcia uzależniony jest od dynamiki reakcji zaktywowanej warstwy wierzchniej i środka smarowego. Średnica śladu po przekroczeniu P_t jest więc pochodną dynamiki tych reakcji oraz obciążenia węzła w danym momencie testu.

W następnej kolejności obszar śladów tarcia poddano analizie spektralnej. Przed badaniami kulki umyto w n-heksanie w myjce ultradźwiękowej. Po myciu kulek po testach tribologicznych przerwanych przed P_t nadal stwierdzano ciemne pasma. Świadczy to o trwałym połączeniu tych pasm z warstwą wierzchnią stali.

Przed przystąpieniem do analizy w podczerwieni warstwy wierzchniej śladów tarcia, które powstały podczas biegów przerywanych, wykonano widma IR badanych kompozycji smarowych. Widma te stanowiły materiał porównawczy dla widm rejestrowanych z warstwy wierzchniej śladów tarcia.

Kompozycje smarowe analizowano po uprzednim naniesieniu ich na powierzchnię polerowanej tarczy wykonanej ze stali. Aby materiał podłoża nie wpły-

wał na przesunięcia pasm w widmie IR, materiał tej tarczy był taki sam (stal łożyskowa LH 15), jak materiał elementów węzłów tarcia stosowanych w testach tribologicznych [94]. Na rys. 5.3.1.6 przedstawiono przykładowe widma zarejestrowane dla bazowego oleju mineralnego, czystego dodatku D2 i oleju zawierającego ten dodatek w ilości 5% wag.

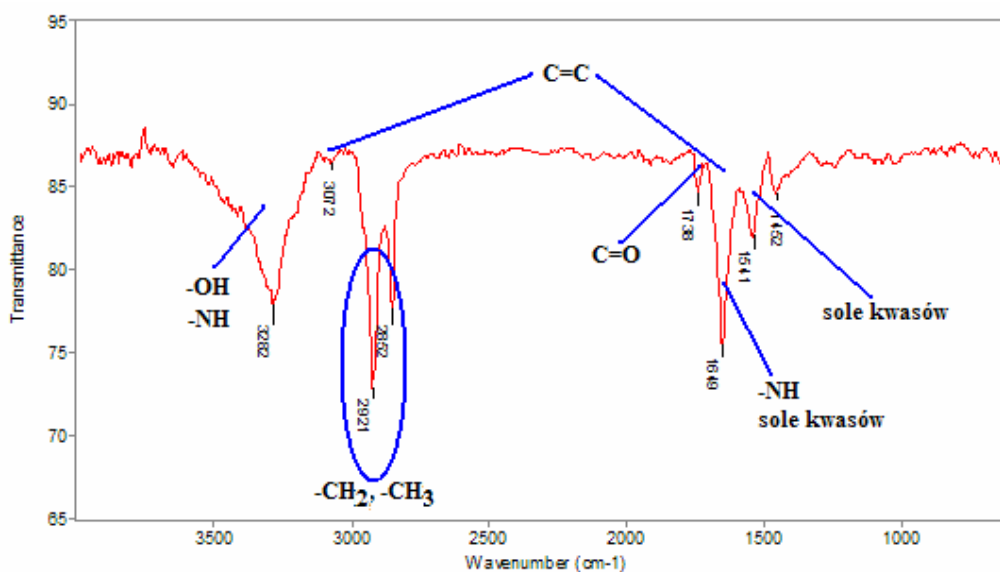


Rysunek 5.3.1.6. Widma IR wykonane na podłożu stalowym w zakresie 4000÷600 cm⁻¹:
1) oleju mineralnego SN 400, 2) oleju mineralnego z 5% zawartością dodatku D2, 3) dodatku D2

Widma IR zarejestrowane dla oleju bazowego i oleju zawierającego dodatek D2 mają zbliżony wygląd. Występują w nich pasma charakterystyczne dla węglowodorów. Około 3000 cm⁻¹ znajdują się pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy -CH₃ i -CH₂-. Między 1500 a 1400 cm⁻¹ występują dwa pasma, jedno pochodzące od drgań nożycowych grupy -CH₂- w liniowych łańcuchach alifatycznych (1460 cm⁻¹), a drugie od drgań symetrycznych zginających -CH₃ w liniowych łańcuchach alifatycznych (1375 cm⁻¹). Obserwuje się też pasmo przy liczbie falowej około 720 cm⁻¹, odpowiadające drganiom grupy -CH₂- w łańcuchu zawierającym co najmniej 5 atomów węgla. W widmie oleju zawierającego dodatek (widmo 2 na rys. 5.3.1.6) pasma charakterystyczne dla dodatku są niemal niewidoczne. Dodatek stanowi tylko niewielki procent (w prezentowanym przykładzie 5%) kompozycji i pasma te są maskowane przez olej bazowy. Najbardziej widoczne jest pasmo przy 1008 cm⁻¹, charakterystyczne dla drgań grupy P-O-C. Ten pik jest widoczny tylko

przy grubszych warstwach oleju. W cieńszych warstewkach olejowych pasma charakterystyczne dla tego dodatku są niewidoczne. Analogiczne zjawisko zaobserwowano dla kompozycji smarowych zawierających dodatek D3, dlatego nie prezentowano tu ich widm IR. Na tej podstawie uznano, że w przypadku badanych kompozycji smarowych, jedynie pasma charakterystyczne dla węglowodorów mają wartość diagnostyczną.

W wyniku analizy śladów tarcia powstałych na kulkach podczas testów tribologicznych, nie stwierdzono obecności związków organicznych w śladach tarcia, gdzie bieg przerwano przy obciążeniu równym P_t i obciążeniu wyższym o 400 N od P_t . **Struktury organiczne zarejestrowano natomiast w śladach powstałych przed przerwaniem filmu smarowego.** Na wszystkich analizowanych śladach, niezależnie od rodzaju dodatku i jego stężenia w oleju, zarejestrowane widma IR miały identyczny charakter. Różniły się jedynie intensywnością. Na **rys. 5.3.1.7** przedstawiono przykładowe widmo, charakterystyczne dla struktur organicznych, zaadsorbowanych w badanych śladach tarcia.



Rysunek 5.3.1.7. Widmo IR charakterystyczne dla produktów odłożonych w śladach tarcia powstałych przed przerwaniem filmu smarowego

W analizowanych widmach nie stwierdzono obecności pasm pochodzących od dodatków. Zidentyfikowano w nich pasma charakterystyczne dla grup węglowodorowych $-CH_2-$ i $-CH_3$ (2921, 2852 i 1452 cm^{-1}), które obserwowano także w widmie oleju bazowego. Stwierdzono także obecność nowych pasm w odniesieniu do oleju wyjściowego. Jednym z nich jest sygnał absorpcyjny przy liczbie falowej 3282 cm^{-1} .

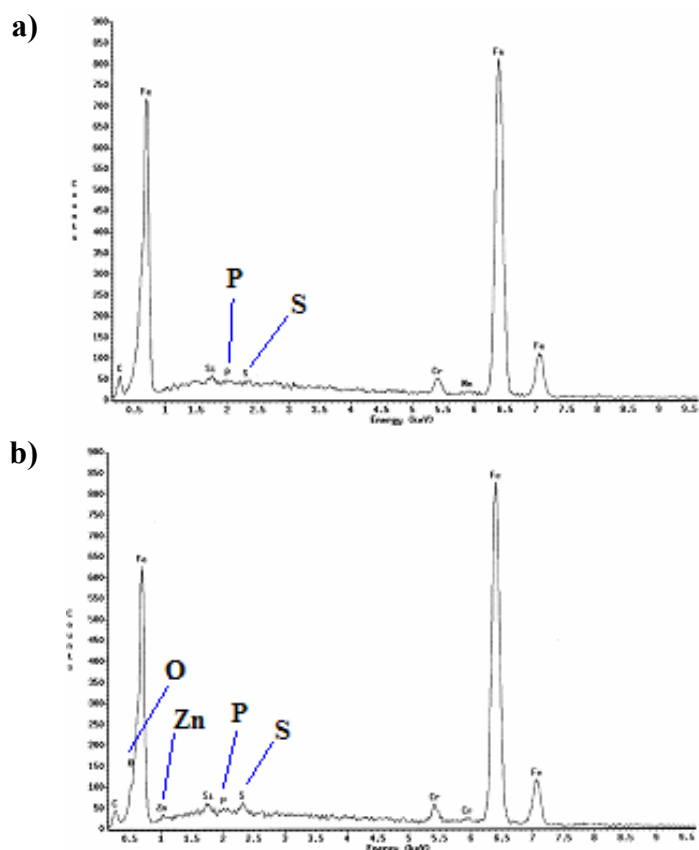
Jest on charakterystyczny dla drgań rozciągających grupy hydroksylowej –OH występującej w alkoholach i kwasach, jak i dla drgań rozciągających w grupie –NH. Następnym jest pasmo przy 1738 cm^{-1} , pochodzące od drgań walencyjnych grupy C=O związków karbonylowych (kwasy, estry kwasów). Kolejny to silny sygnał przy liczbie falowej 1649 cm^{-1} , który można przypisać drganiom walencyjnym -C=C- w układzie niesprężonym. Częściowo obecność izolowanego wiązania nienasyconego może potwierdzić pasmo przy 3072 cm^{-1} , lecz w zarejestrowanych widmach jest ono bardzo słabe, dlatego też nie ma ono dużej wartości diagnostycznej. Sygnał absorpcyjny przy liczbie falowej 1649 cm^{-1} można także przypisać solom kwasów karboksylowych, posiadających budowę jonową, oraz drganiom zginającym grupy -NH. Potwierdzeniem wystąpienia soli może być pasmo przy 1541 cm^{-1} , charakterystyczne dla jonów karboksylanowych, wchodzących w skład soli lub związków kompleksowych. Autorzy prac [146] i [154] analizowali metodami spektroskopowymi warstwę wierzchnią elementów węzła tarcia po testach tribochemicznych. Zidentyfikowali oni pasma w obszarze $1535\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$, jako charakterystyczne dla reakcji zachodzących z udziałem warstwy wierzchniej, w wyniku których powstają mydła i/lub związki kompleksowe. Co ciekawe, widma IR zarejestrowane w śladach tarcia powstałych na kulkach przed P_t , są bardzo zbliżone do widm, jakie M. Makowska [146] zarejestrowała w śladach tarcia, podczas badania reakcji tribochemicznych n-heksadekanu na tarczach stalowych w skojarzeniu kula-tarcza. Pozwala to wnioskować, że podczas tarcia przy obecności filmu smarowego, dla olejów opartych na łańcuchowych węglowodorach alifatycznych, procesy przekształceń węglowodorów prowadzą do podobnych produktów reakcji tribochemicznych.

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że w warunkach tarcia, kiedy jeszcze współpracujące elementy rozdziela środek smarowy, węglowodory obecne w oleju ulegają przekształceniom. W wyniku tych reakcji mogą powstawać związki tlenoorganiczne (np. alkohole, kwasy, estry), związki azotu, związki nienasycone, sole kwasów karboksylowych, bądź związki kompleksowe.

W dalszym etapie badań ślady tarcia powstałe z udziałem wybranych środków smarowych poddano analizie za pomocą techniki SEM/EDS. Zbadano ślady uzyskane dla olejów zawierających 5% dodatku D2 oraz 5% dodatku D3. Dodatkowo, w celu porównawczym, wykonano analizę śladów powstałych przed P_t na kulkach

smarowanych olejem, zawierającym 0,5% dodatku D2 oraz olejem z 0,5% zawartością dodatku D3.

Na rys. 5.3.1.8 porównano widma EDS zarejestrowane ze śladów tarcia, powstałych przed P_t na kulkach smarowanych olejem zawierającym różne ilości dodatku D2.

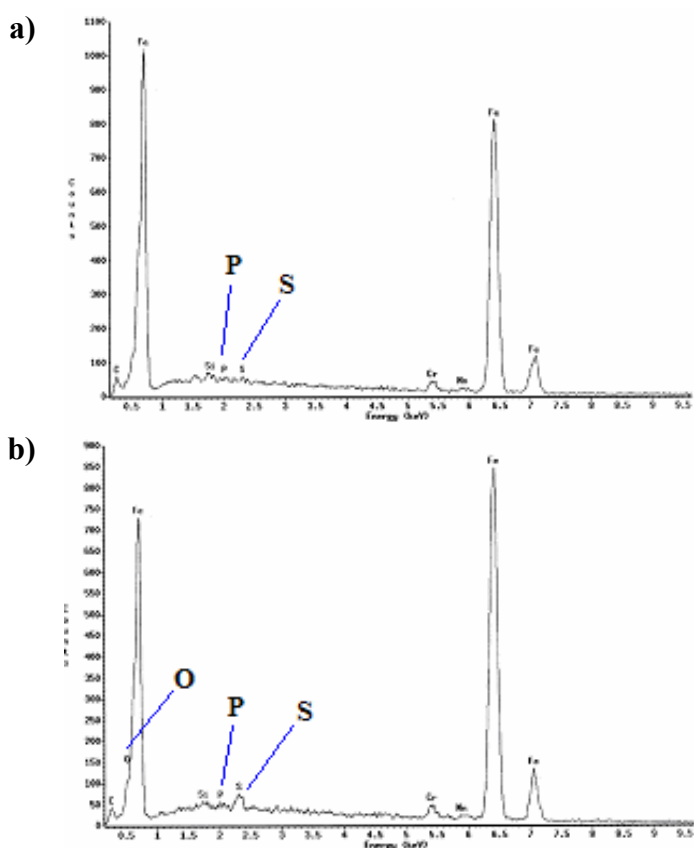


Rysunek 5.3.1.8. Widma EDS zarejestrowane w śladach tarcia powstałych na kulkach przed P_t , smarowanych olejem zawierającym: a) 0,5% dodatku D2, b) 5% dodatku D2

W wyniku porównania tych widm stwierdzono, że wzrost stężenia dodatku w oleju powoduje zwiększenie ilości pierwiastków aktywnych odłożonych w śladzie. Przejawia się to większą intensywnością sygnałów charakterystycznych dla siarki i fosforu, oraz pojawieniem się sygnału cynku, który nie występuje w widmie zarejestrowanym dla 0,5% zawartości dodatku D2. Zwiększenie stężenia tego dodatku powoduje także pojawienie się sygnału tlenu, przy czym praktycznie nie zmienia się intensywność sygnału węgla. Pojawienie się związków tlenu w śladzie tarcia można tłumaczyć dwojako. Dodatek D2 oparty jest na dialkyloditiofosforanie cynku, który w swojej cząsteczce zawiera atomy tlenu i wzrost zawartości dodatku powoduje

wzrost udziału tlenu. Innym powodem może być to, że dodatek ten na przykład sprzyja tworzeniu się związków tlenowych w warstwie wierzchniej strefy styku.

Podobne zjawisko zaobserwowano dla kompozycji zawierających dodatek D3 – rys. 5.3.1.9. Zwiększenie stężenia dodatku spowodowało wzrost intensywności sygnałów charakterystycznych dla pierwiastków aktywnych, wchodzących w skład dodatku, oraz pojawienie się sygnału tlenu. W tym przypadku nie można jednoznacznie stwierdzić, że tlen pochodzi od dodatku, ponieważ skład dodatku jest ściśle chroniony przez producenta.



Rysunek 5.3.1.9. Widma EDS zarejestrowane w śladach tarcia powstałych na kulkach przed P_t, smarowanych olejem zawierającym: a) 0,5% dodatku D3, b) 5% dodatku D3

O ile pojawienie się sygnału tlenu przy zwiększeniu ilości jednego dodatku mogło być przypadkowe, o tyle powtórzenie się tego zjawiska dla innego dodatku świadczy już o pewnej tendencji nawet, jeżeli źródłem tego pierwiastka są dodatki. Można stwierdzić, że skoro wzrost stężenia dodatku wpływa na trwałość filmu smarowego i odporność warstwy wierzchniej na zacieranie, a także powoduje zwiększenie udziału związków tlenu w składzie tej warstwy, to **związki tlenowe mogą od-**

grywać istotną rolę w oddziaływaniu pomiędzy elementem stalowym a dodatkami smarowościowymi.

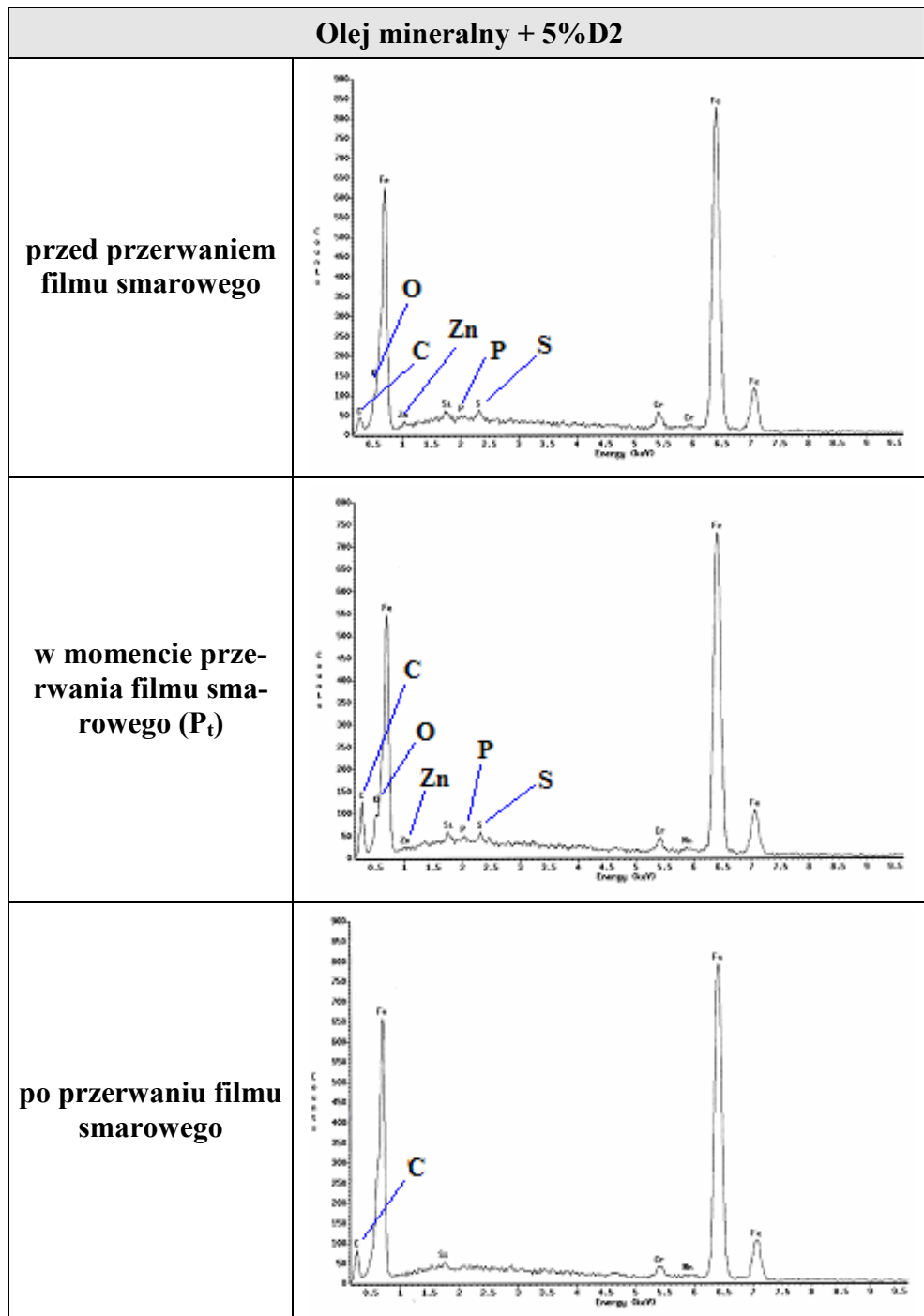
W zarejestrowanych z warstwy wierzchniej kulek widmach EDS, gdzie bieg był zatrzymany przed przerwaniem filmu smarowego, nie stwierdzono obecności sygnałów pochodzących od azotu. Wyklucza to zatem możliwość występowania w strefie styku związków zawierających w swej strukturze ten pierwiastek. W. Czupryk [155] badając proces tarcia z udziałem oleju mineralnego bez dodatków uszlachetniających także stwierdził, że w warstwie wierzchniej stali odkładają się w dużej mierze związki tlenu (ich udział jest rzędu 43÷47%), natomiast azotu stanowi niewielki procent (1,6÷3,7%). Zatem, na podstawie przeprowadzonych analiz powierzchniowych śladów utworzonych przed przerwaniem filmu smarowego i literatury można stwierdzić, że zidentyfikowane w strefie tarcia związki mają charakter związków tlenoorganicznych (np. alkohole, kwasy, estry), zawierają wiązanie podwójne i mogą to być sole kwasów karboksylowych bądź związki kompleksowe.

W następnej kolejności przeanalizowano widma zarejestrowane w śladach powstałych w różnych fazach procesu tarcia. Na **rys. 5.3.1.10** i **rys. 5.3.1.11** zestawiono widma EDS zarejestrowane w śladach tarcia powstałych z udziałem oleju zawierającego 5% dodatku D2 i oleju z 5% dodatku D3.

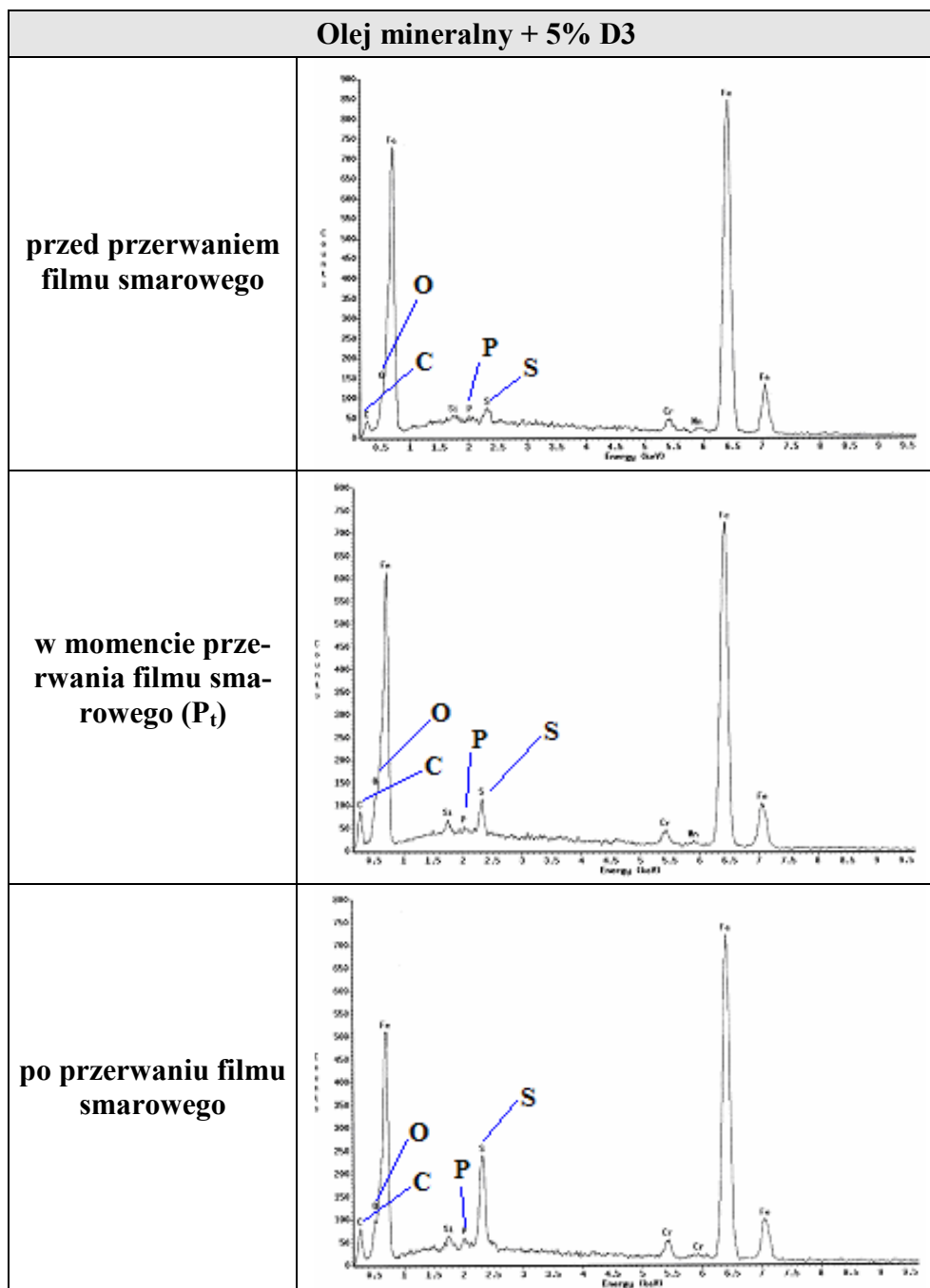
W przypadku węzła smarowanego kompozycją zawierającą dodatek D2 (**rys. 5.3.1.10**), osiągnięcie obciążenia, przy którym następuje przerwanie filmu smarowego, nie zmienia w sposób zauważalny udziału siarki i fosforu w warstwie wierzchniej. W obszarze zacierania związki utworzone przez pierwiastki aktywne tribologicznie (S, P), związki tlenu oraz częściowo węgla są prawdopodobnie usuwane ze strefy styku. W widmie EDS wykonanym po przerwaniu filmu smarowego nie stwierdzono sygnałów siarki, fosforu i tlenu. W dalszym etapie tarcia warstewki chroniące węzeł odbudowują się, o czym świadczą wyniki analizy powierzchniowej śladów powstałych w czasie pełnego testu (**rys. 5.2.10** i **5.2.11**).

Odwrotną sytuację obserwuje się dla węzła smarowanego olejem zawierającym 5% dodatku D3 (**rys. 5.3.1.11**). Tu przejście do obciążenia powodującego przerwanie filmu smarowego, oraz dalszy jego wzrost, sprzyja modyfikacji warstwy wierzchniej przez składniki oleju. Świadczy o tym wyraźny wzrost intensywności sygnałów fosforu i siarki. Zwiększanie obciążenia w badanym zakresie (o ok. 800 N) nie niszczy

w sposób zauważalny znajdujących się na powierzchni roboczej związków węgla i tlenu.



Rysunek 5.3.1.10. Widma EDS zarejestrowane w śladach tarcia powstałych podczas biegów przerywanych na kulkach smarowanych olejem zawierającym dodatek D2

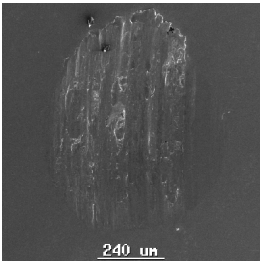
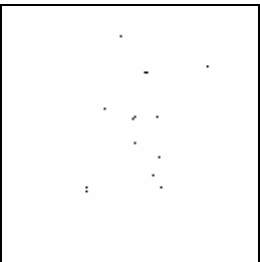
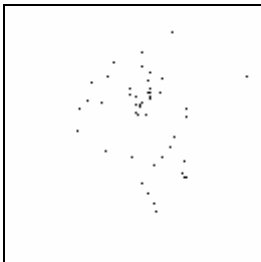


Rysunek 5.3.1.11. Widma EDS zarejestrowane w śladach tarcia powstałych podczas biegów przerywanych na kulkach smarowanych olejem zawierającym dodatek D3

Podczas analizy widm EDS, zarejestrowanych dla kulek smarowanych, zarówno olejem z dodatkiem D2, jak i D3, zaobserwowano występowanie pewnej prawidłowości. Gdy dochodzi do przerywania filmu smarowego, to następuje znaczący wzrost udziału ilościowego węgla w warstwie wierzchniej śladu tarcia. Zjawisko to można tłumaczyć przemianami węglowodorów podczas procesu tarcia, prowadzącymi do powstawania nieorganicznych związków węgla.

Różnice w sposobie oddziaływania obu dodatków w obszarze przerwania filmu smarowego wynikają prawdopodobnie z odmiennej reaktywności dodatków. Brak, po przekroczeniu obciążenia zacierającego, produktów reakcji dodatku D2 z warstwą wierzchnią stali w strefie styku, może być spowodowany niedostatecznym uaktywnieniem samego dodatku, oraz zniszczeniem cienkiej warstewki produktów jego reakcji. Ma to swoje odzwierciedlenie między innymi w przebiegach krzywych momentu tarcia. W przypadku kompozycji zawierającej 5% dodatku D2 wartość momentu tarcia po przekroczeniu P_t była o 4 Nm wyższa, niż w przypadku kompozycji z 5% dodatku D3 (rozdz. 5.1). Świadczy to o większych oporach ruchu np. na skutek zrywania szczepień stal-stal. Ponadto dodatek D2 zawiera niewielką ilość pierwiastków aktywnych w stosunku do dodatku D3 (**tab. 4.1.1**), co też wpływa na gorszą jakość tworzonych warstw ochronnych.

Spostrzeżenia te potwierdzają mapy rozmieszczenia pierwiastków w obrębie śladów tarcia, w poszczególnych fazach testów. W przypadku elementów smarowanych olejem zawierającym dodatek D2 (**rys. 5.3.1.12**), jedynie w śladzie powstałym przy obciążeniu zacierającym możliwe było zarejestrowanie map rozmieszczenia pierwiastków (siarki i tlenu).

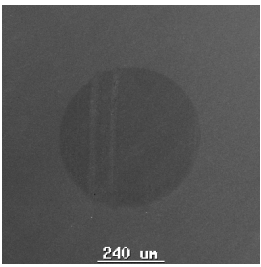
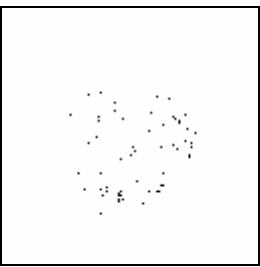
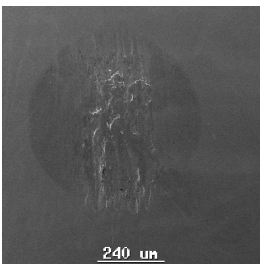

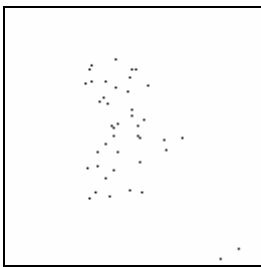
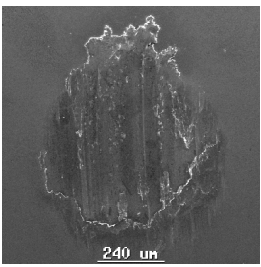
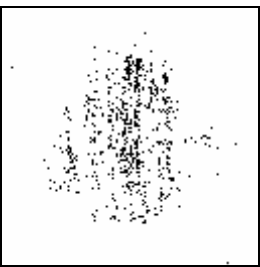
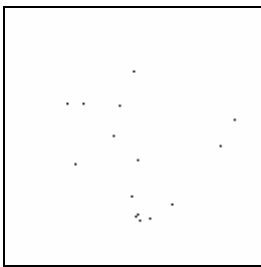

Olej mineralny + 5%D2			
	SEM (pow. 100x)	Rozmieszczenie S	Rozmieszczenie O
W P_t			

Rysunek 5.3.1.12. Obraz SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce w P_t , smarowanej olejem zawierającym 5% dodatku D2

Tak jak można tego było oczekiwać na podstawie widm EDS, ilość związków siarki na warstwie wierzchniej śladu jest stosunkowo mała. Porównując te mapy rozmieszczenia siarki z mapą zarejestrowaną ze śladu po pełnym teście (**rys. 5.2.11**) można stwierdzić, że dodatek D2 w większym stopniu modyfikuje warstwę wierzchnią stali w dalszych etapach testu. Prawdopodobnie tuż po przerwaniu filmu smarowego

wego utworzone produkty reakcji stali i kompozycji olejowej są od razu usuwane z powierzchni styku. Dopiero po pewnym czasie szybkość modyfikacji zaczyna przewyższać szybkość niszczenia tej warstwy, stąd spadek momentu tarcia.

Odmianą reakcję z warstwą wierzchnią w strefie tarcia obserwuje się dla kompozycji zawierającej 5% dodatku D3 – rys. 5.3.1.13.

Olej mineralny + 5%D3			
	SEM (pow. 100x)	Rozmieszczenie S	
Przed P_t			
	SEM (pow. 100x)	Rozmieszczenie S	Rozmieszczenie C
W P_t			
	SEM (pow. 100x)	Rozmieszczenie S	Rozmieszczenie P
Za P_t			
		Rozmieszczenie O	
			

Rysunek 5.3.1.13. Obrazy SEM i mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladach tarcia powstałych na kulkach smarowanych olejem zawierającym 5% D3 w różnych fazach testu

Dodatek D3 intensywniej reaguje z warstwą wierzchnią stali niż dodatek D2. Świadczą o tym mapy rozmieszczenia siarki zarejestrowane w różnych fazach procesu tarcia dla węzła smarowanego olejem z dodatkiem D3. Możliwe było nawet zarejestrowanie map rozmieszczenia S w warstwie wierzchniej śladu utworzonego przed przzerwaniem filmu smarowego, a który był smarowany tą kompozycją. Świadczy to o znacznej reaktywności oleju zawierającego 5% dodatku D3. Zwiększenie obciążenia do równego P_t zwiększa ilość odłożonej siarki. Również intensywne zużywanie warstewek ochronnych w obszarze zacierania po przekroczeniu P_t nie zmniejsza ilości odłożonej siarki (jak to miało miejsce dla oleju z dodatkiem D2), a wręcz przeciwnie – zwiększa.

Zwiększona reaktywność dodatku D3 w porównaniu do D2 i tym samym większa modyfikacja warstwy wierzchniej współpracujących elementów, znalazły swoje odzwierciedlenie w wyglądzie śladu powstałego w momencie przzerwania filmu smarowego. Warstwa wierzchnia śladu powstały na kulce smarowanej olejem zawierającym D2 (**rys. 5.3.1.12**) jest intensywniej zdeformowany plastycznie, niż w przypadku kulki smarowanej olejem z dodatkiem D3 (**rys. 5.3.1.13**).

Taka różnica w wyglądzie warstwy wierzchniej śladów tarcia świadczy o tym, że jeszcze przed przzerwaniem filmu smarowego olej zawierający dodatek D3 w większym stopniu przereagował z warstwą wierzchnią stali niż olej z D2. Gdy doszło do bezpośredniego kontaktu pomiędzy trącymi się kulkami, warstwy wierzchnie smarowane olejem z dodatkiem D3 były na tyle zmodyfikowane związkami siarki, że sczepienia adhezyjne stal-stal miały mniejszy udział, niż w przypadku węzła smarowanego olejem zawierającym dodatek D2.

Przeprowadzone analizy instrumentalne śladów tarcia dały informację o przypowierzchniowej warstwie wierzchniej. Aby dowiedzieć się, jak zmienił skład materiału elementów roboczych w głąb warstwy wierzchniej, wykonano analizę XPS dla wybranych elementów testowych.

5.3.2 Analiza zmian składu materiału w strefie styku w głąb warstwy wierzchniej

Testy tribologiczne

O efektywności ochrony przed zużywaniem i zacieraniem systemu tribologicznego decydują właściwości filmu smarowego oraz modyfikującej się podczas eksploatacji warstwy wierzchniej, a w szczególności dynamika ich odnawiania po zniszczeniu na skutek tarcia.

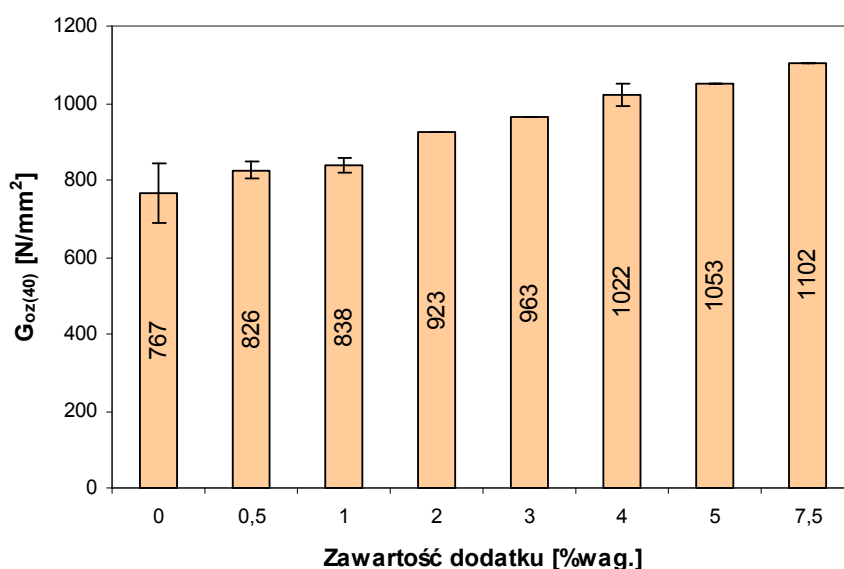
W wyniku przeprowadzonych badań powierzchni tarcia stwierdzono, że podczas testów tribologicznych skład chemiczny warstwy wierzchniej zmienia się i odkładają się na niej pierwiastki pochodzące od oleju bazowego, oraz wprowadzonego dodatku smarnościowego. Badania te jednak nie dają odpowiedzi w jakiej postaci pierwiastki pochodzące od oleju znajdują w warstwie wierzchniej, oraz czy dyfundują one w głąb tej warstwy, czy znajdują się tylko w warstewce przypowierzchniowej. Aby wyjaśnić to zagadnienie postanowiono przeprowadzić analizę w głąb warstwy wierzchniej za pomocą metody XPS.

Podczas testów tribologicznych z liniowym przyrostem obciążenia, wymuszenia, jakim poddawany jest węzeł tarcia są duże i następują w krótkim czasie. W takich warunkach prawdopodobieństwo ustalenia się stanu równowagi pomiędzy niszczeniem i odtwarzaniem się warstw chroniących węzeł jest mniejsze. Dlatego przeprowadzono dodatkowe testy tribologiczne, w warunkach stałych wymuszeń, dla modelowych kompozycji smarowych zawierających dodatek oparty na ZDDP (D2). Dodatek ten wybrano z racji powszechności jego zastosowań w środkach smarowych, oraz wciąż szeroko prowadzonych badaniach naukowych z jego udziałem.

W celu zbadania wpływu stężenia tego dodatku na właściwości przeciwwyżyciowe oleju w warunkach tarcia mieszanego, przeprowadzono testy tribologiczne zgodnie z procedurą opisaną w rozdz. 4.2.2. Dodatek D2 zastosowano w kompozycjach smarowych w zakresie stężeń od 0,5% wag. do 7,5% wag. Obliczone wartości granicznego obciążenia zużycia dla kompozycji poszczególnych pakietów dodatków AW/EP przedstawiono na **rys. 5.3.2.1**.

W warunkach tarcia mieszanego, przy stałym obciążeniu węzła tarcia (392 N), gdy procesy modyfikacji warstwy wierzchniej i jej zużywania znajdują się we względnej równowadze, wzrost zawartości pakietu D2 w kompozycji smarowej po-

woduje poprawę właściwości przeciwzużyciowych oleju. Najniższą wartością $G_{oz(40)}$ charakteryzuje się kompozycja zawierająca 0,5% D2, zaś najwyższą – zawierająca 7,5%. Podobną zależność dla kompozycji tego dodatku obserwowano w przypadku P_t i p_{oz} – rys. 5.1.3. Tak więc dodatek D2 jest przykładem dodatku, którego wzrost zawartości w badanym zakresie stężeń korzystnie wpływa na badane parametry.



Rysunek 5.3.2.1. Zależność wartości $G_{oz(40)}$ od zawartości w oleju dodatku D2

Analiza warstwy wierzchniej śladów tarcia

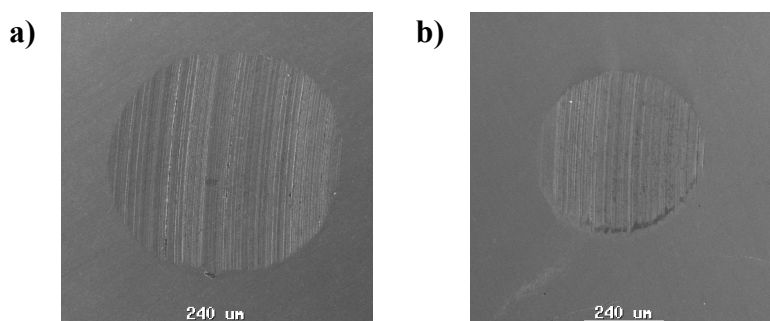
W celu sprawdzenia przemian, jakie zaszły w składzie warstwy wierzchniej kontaktu pod wpływem środka smarowego, przeprowadzono analizy śladów tarcia. Badania przeprowadzono na kulkach, które podczas testów tribologicznych smarowane były olejem zawierającym 3% dodatku, ponieważ dla tego stężenia D2 uzyskano średnie wartości $G_{oz(40)}$.

Analiza śladów tarcia za pomocą mikrospektrofotometru IR nie wykazała na nich obecności związków organicznych. Tak więc, w warunkach tarcia mieszanego warunki panujące w węźle są zbyt rygorystyczne, by w strefie styku utrzymała się warstwa organiczna, bądź jest ona na tyle cienka, że nie jest możliwe jej wykrycie za pomocą techniki FTIRM.

W celu zidentyfikowania pierwiastków odłożonych w śladach tarcia przeprowadzono analizę powierzchniową za pomocą techniki SEM/EDS. Wyniki

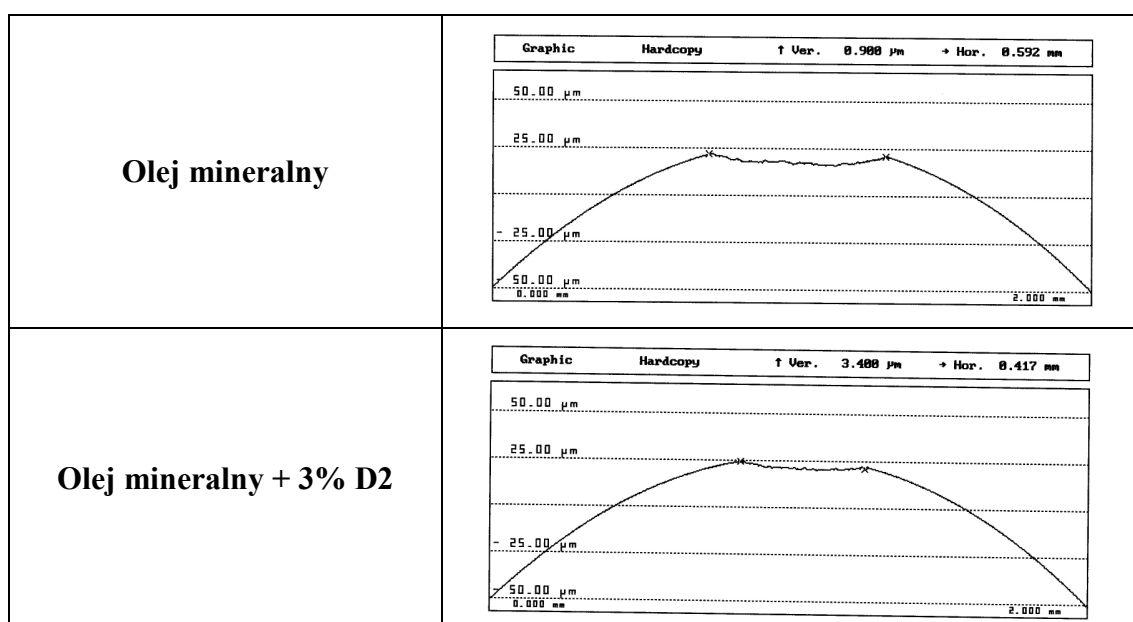
analizy odnoszono do stanu chemicznego czystej stali – rys. 5.2.1. Porównano ślady powstałe na kulkach smarowanych olejem bazowym, oraz olejem zawierającym 3% dodatku D2.

Ślady tarcia powstałe na kulkach smarowanych olejem bazowym są duże, regularne, z wyraźnymi rysami zużycia wzdłuż kierunku tarcia – rys. 5.3.2.2a.



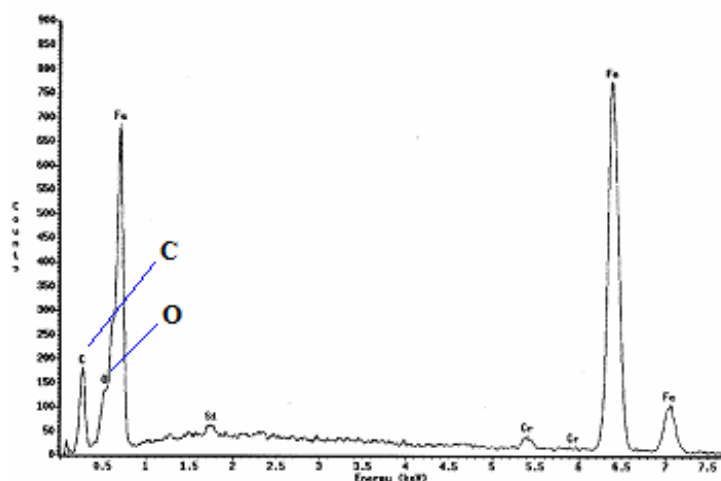
Rysunek 5.3.2.2. Obraz SEM śladów tarcia powstałych w warunkach tarcia mieszanego na kulkach smarowanych: a) olejem bazowym, b) olejem zawierającym 3% D2

Wprowadzenie do oleju bazowego 3% dodatku D2 zmienia wygląd powstałych śladów tarcia. Są one gładkie i wyraźnie mniejsze (rys. 5.3.2.2b) w porównaniu ze śladem utworzonym w obecności oleju bazowego. Potwierdzają to także badania profilograficzne powierzchni śladów, których przykładowe wyniki przedstawiono na rys. 5.3.2.3.

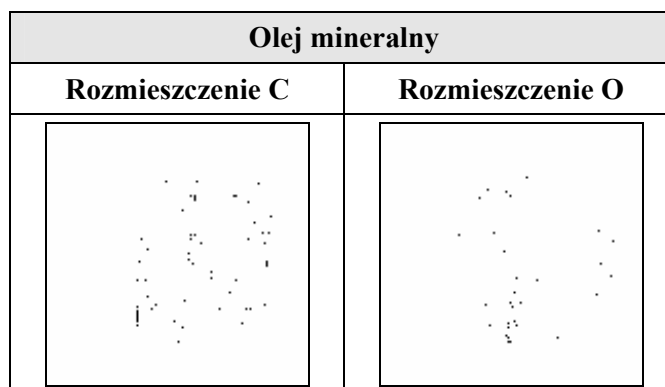


Rysunek 5.3.2.3. Przykładowe profile powierzchni śladów tarcia, powstałych na kulkach podczas testów tribologicznych w warunkach tarcia mieszanego

Przeprowadzona za pomocą techniki SEM/EDS analiza składu pierwiastkowego warstwy wierzchniej śladów, które powstały z udziałem oleju bazowego (widmo – rys. 5.3.2.4 oraz mapy rozmieszczenia pierwiastków – rys. 5.3.2.5), wykazała na nich obecność tlenu, a także zwiększoną, w porównaniu z widmem EDS stali (rys. 5.2.1), ilość węgla. Najprawdopodobniej węgiel i tlen pochodzą od produktów reakcji zaktywowanej w czasie tarcia warstwy wierzchniej i utlenionych węglowodorów, wchodzących w skład oleju mineralnego.

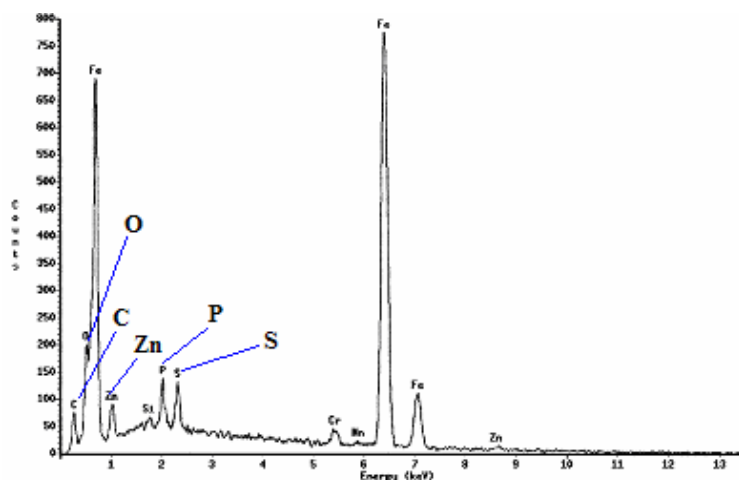


Rysunek 5.3.2.4. Widmo EDS zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej bazowym olejem mineralnym



Rysunek 5.3.2.5. Mapy rozmieszczenia tlenu i węgla zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej mineralnym olejem bazowym w warunkach tarcia mieszanego

Wprowadzenie do oleju 3% dodatku D2 powoduje odłożenie się w śladzie tarcia pierwiastków wchodzących w jego skład (S, P, Zn), o czym świadczą charakterystyczne sygnały w widmie EDS – rys. 5.3.2.6 i mapy rozmieszczenia tych pierwiastków w śladzie tarcia – rys. 5.3.2.7.

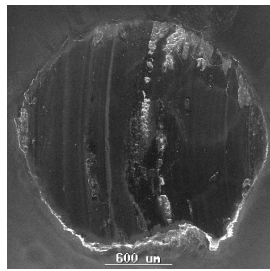
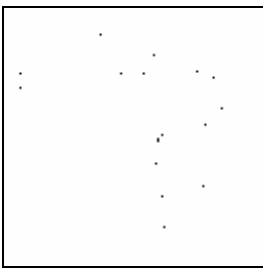
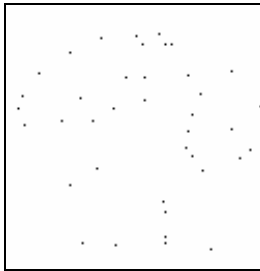
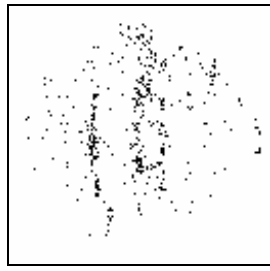
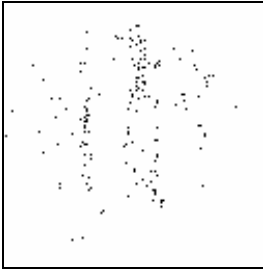


Rysunek 5.3.2.6. Widmo EDS zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce w warunkach tarcia mieszanego w obecności oleju zawierającego 3% dodatku D2

Olej mineralny + 3% D2			
Rozmieszczenie O	Rozmieszczenie C	Rozmieszczenie S	Rozmieszczenie Zn

Rysunek 5.3.2.7. Mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce w warunkach tarcia mieszanego, w obecności oleju zawierającego 3% dodatku D2

Uzyskane wyniki porównano z wynikami analizy SEM/EDS warstwy wierzchniej śladu tarcia, powstałego na kulce smarowanej olejem zawierającym 3% dodatku D2, podczas testu w warunkach zacierania. Czas trwania testu przy badaniu właściwości przeciwtarciowych jest dużo krótszy (18 s), a obciążenie rosnące i znacząco większe. Widma EDS zarejestrowane z warstwy wierzchniej śladu mają zbliżony wygląd do tych, zarejestrowanych z kulki po testach w warunkach tarcia mieszanego. Natomiast różnice widoczne są przede wszystkim w wielkości i wyglądzie śladów tarcia oraz rozmieszczeniu pierwiastków na analizowanej powierzchni. Ślad powstały w warunkach zacierania jest większy i widać na nim wyrwy materiału, które powstały w wyniku szepień adhezyjnych, oraz zmiany spowodowane wysoką temperaturą (deformacje plastyczne warstwy wierzchniej, płynięcie materiału) – **rys. 5.3.2.8.**

Olej mineralny + 3% D2		
SEM	Rozmieszczenie O	Rozmieszczenie C
		
Rozmieszczenie S	Rozmieszczenie Zn	
		

Rysunek 5.3.2.8. Mapy rozmieszczenia pierwiastków zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej olejem zawierającym 3% dodatku D2 po badaniach w warunkach zacierania

W porównywanych śladach tarcia rozkłady węgla i siarki są zbliżone, natomiast widać wyraźną różnicę w ilości odłożonego tlenu i cynku. W przypadku testu prowadzonego w warunkach tarcia mieszanego (rys. 5.3.2.7) warstwa wierzchnia nie była poddawana takiemu niszczącemu działaniu, jak w warunkach zacierania (rys. 5.3.2.8) i odłożyło się na niej wyraźnie więcej tlenu oraz cynku.

W celu uzyskania informacji na temat struktury związków chemicznych obecnych w śladach tarcia, ślady te poddano analizie za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej. Zbadano kulki, które w warunkach tarcia mieszanego i zacierania smarowane były olejem zawierającym 3% dodatku D2. Analizę warstwy wierzchniej kulek przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w rozdz. 4.3.3. Wyniki badań odnoszono do kulki stalowej, która nie była poddana testom tribologicznym.

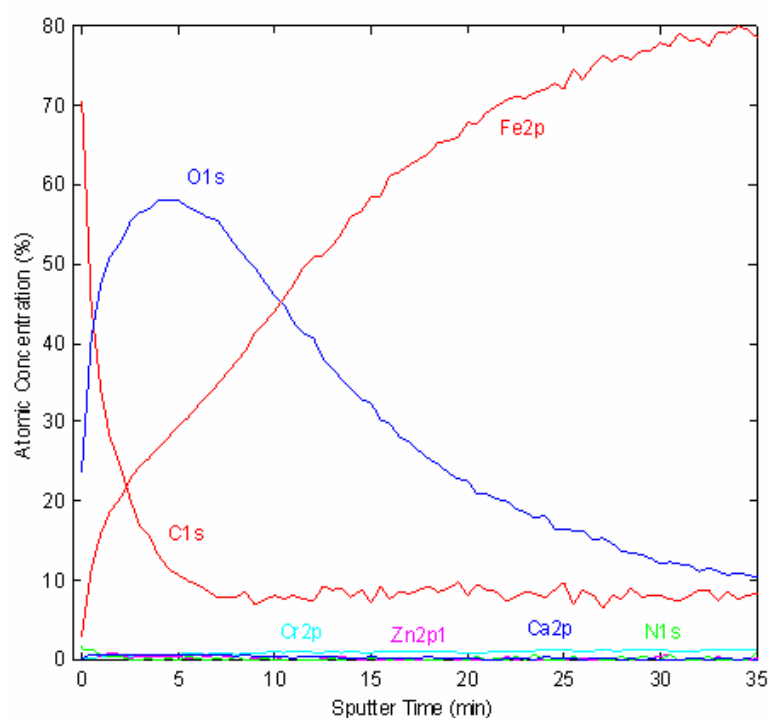
Na rys. 5.3.2.9 przedstawiono widmo przeglądowe zarejestrowane z warstwy wierzchniej kulki stalowej, która nie była poddawana testom. W widmie tym, oprócz żelaza, widoczne są silne sygnały tlenu i węgla. Obecne są także słabe sygnały cynku, azotu i siarki. Część z tych pierwiastków najprawdopodobniej stanowią zanieczyszczenia pochodzące z procesu wytwarzania kulki. W tab. 5.3.2.1 zestawiono

procentowy udział poszczególnych pierwiastków w warstwie wierzchniej stali. Żelazo stanowi tu zaledwie ok. 5%, dominującymi pierwiastkami są węgiel i tlen.

Tabela 5.3.2.1. Udziały procentowe pierwiastków w warstwie wierzchniej kulki wykonanej ze stali ŁH15

C1s	N1s	O1s	Si2p	S2p	Cr2p3	Fe2p3	Zn2p3
69,55	1,96	21,84	0,56	0,17	0,26	5,33	0,33

Na rys. 5.3.2.10 przedstawiono profile zmian zawartości pierwiastków w głąb próbki, zarejestrowane z warstwy wierzchniej kulki stalowej. Profile te wykonano podczas trawienia analizowanej powierzchni jonami argonu o energii 2 keV. Wynika z nich, że pierwiastkami dominującymi w warstwie wierzchniej kulki są żelazo, węgiel oraz tlen. Linia charakterystyczna dla fotoelektronów węgla (C1s) bardzo szybko opada do stężenia atomowego około 6%. Linia charakterystyczna dla fotoelektronów tlenu (O1s) w pierwszej fazie trawienia jonowego podnosi się, osiągając maksimum po około 5 minutach, a następnie stopniowo opada.



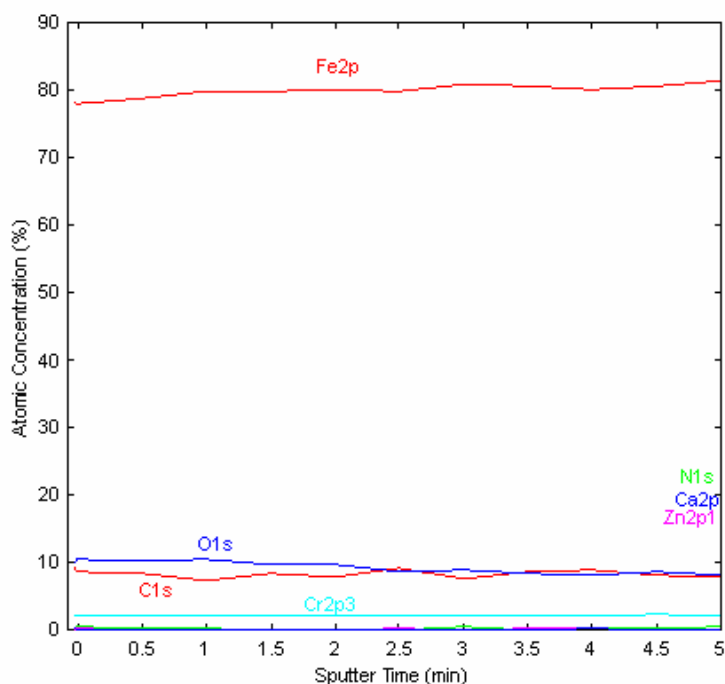
Rysunek 5.3.2.10. Profile zmian zawartości pierwiastków zarejestrowane (energia 2 keV) w głąb warstwy wierzchniej kulki wykonanej ze stali ŁH15

Widmo przeglądowe zarejestrowane po zakończeniu rejestracji tego profilu, oraz analiza ilościowa warstwy wierzchniej nie wykazują obecności innych pierwiastków poza żelazem, tlenem, chromem i węglem – **tab. 5.3.2.2.**

Tabela 5.3.2.2. Udziały procentowe pierwiastków w warstwie wierzchniej kulki stalowej (stal ŁH15) po zakończeniu rejestracji profili wykonanych przy energii jonów argonu 2 keV

C1s	O1s	Cr2p3	Fe2p3
5,72	7,24	1,18	85,85

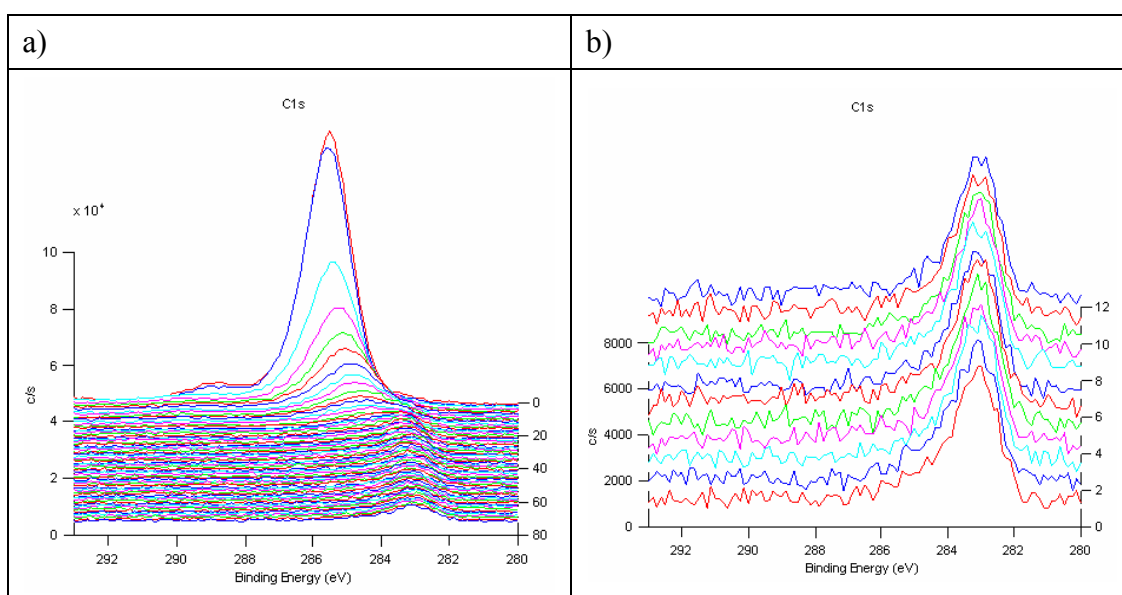
Następnie trawienie badanego obszaru kontynuowano jonami argonu o wyższej energii (4 keV). W tym czasie skład analizowanej warstwy wierzchniej nie uległ znaczącej zmianie – wzrosła zawartość węgla i żelaza i chromu zaś zmalała tlenu (**rys. 5.3.2.11**). Dane te wskazują, że chociaż kulka nie była poddana testom tribologicznym i myto ją przed analizą w n-heksanie, to jej warstwa wierzchnia jest zmodyfikowana na pewnej głębokości przez tlen i węgiel. Prawdopodobnie na etapie produkcji kulek i podczas ich kontaktu z atmosferą dochodzi do reakcji warstewki powierzchniowej stali ze składnikami środowiska, z jakim się styka. Należy mieć na uwadze, że węgiel jest także składnikiem stali i jego obecność w głębszych warstwach jest naturalna.



Rysunek 5.3.2.11. Profile zmian zawartości pierwiastków zarejestrowane (energia 4 keV) w głąb warstwy wierzchniej kulki wykonanej ze stali ŁH15

Chcąc uzyskać informacje na temat struktur chemicznych, w jakich znajdują się w warstwie wierzchniej stali poszczególne pierwiastki, analizie poddano widma XPS fotoelektronów tych pierwiastków. Ich prawdopodobne struktury określano na podstawie energii wiązań.

Na rys. 5.3.2.12 przedstawiono widma XPS fotoelektronów węgla (C1s), przy czym widma zarejestrowane przy niższej energii (rys. 5.3.2.12a) przedstawione są w odwróconej kolejności.

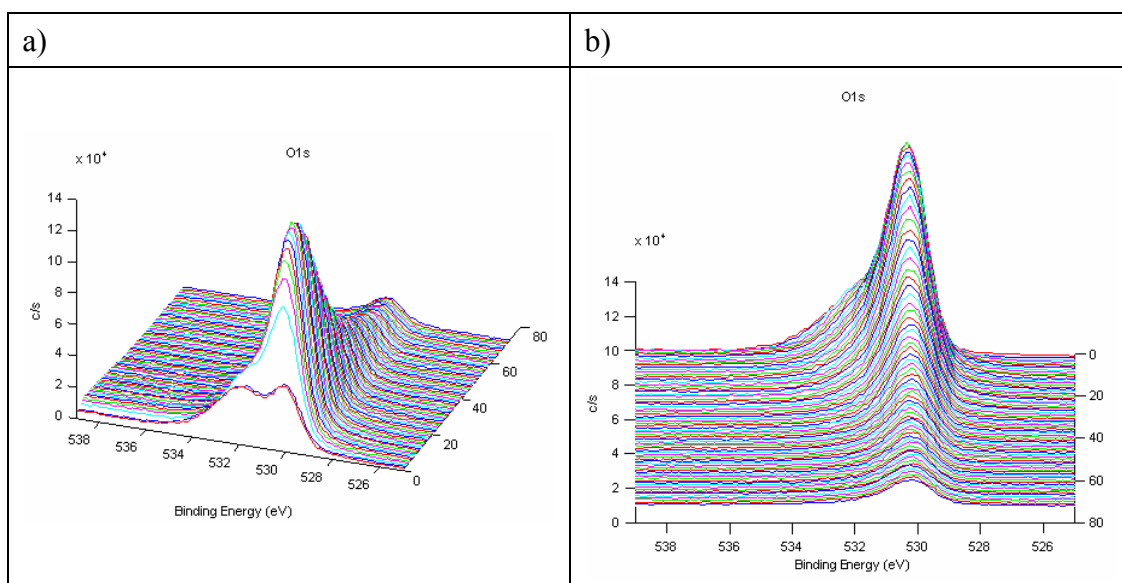


Rysunek 5.3.2.12 Widma XPS fotoelektronów węgla (C1s), zarejestrowane z warstwy wierzchniej kulki wykonanej ze stali ŁH 15, uzyskane przy energiach: a) 2 keV (odwrócona kolejność), b) 4 keV

Na widmie zarejestrowanym przy energii 2 keV, w pierwszych dwóch cyklach trawienia (rys. 5.3.2.12a) widoczne jest bardzo silne pasmo o energii wiązania ok. 285,4 eV. Jest to energia charakterystyczna dla wiązania C-O w związkach organicznych. W kolejnych cyklach trawienia obserwuje się zanikanie i przemieszczanie pasma węgla w stronę niższych energii wiązań, aż do energii 284,6 eV, którą można przypisać węglowi w ugrupowaniu (C-CH₃). To przemieszczanie pasma można tłumaczyć tworzeniem przez węgiel wiązań o coraz mniejszej polarności. Zaniknięcie pasm charakterystycznych dla organicznych związków węgla po kilku cyklach trawienia świadczy, że warstwa tych związków jest bardzo cienka. Czysta warstwa wierzchnia stali jest bardzo reaktywna i reaguje ze związkami znajdującymi się w jej otoczeniu, stąd obecność związków organicznych.

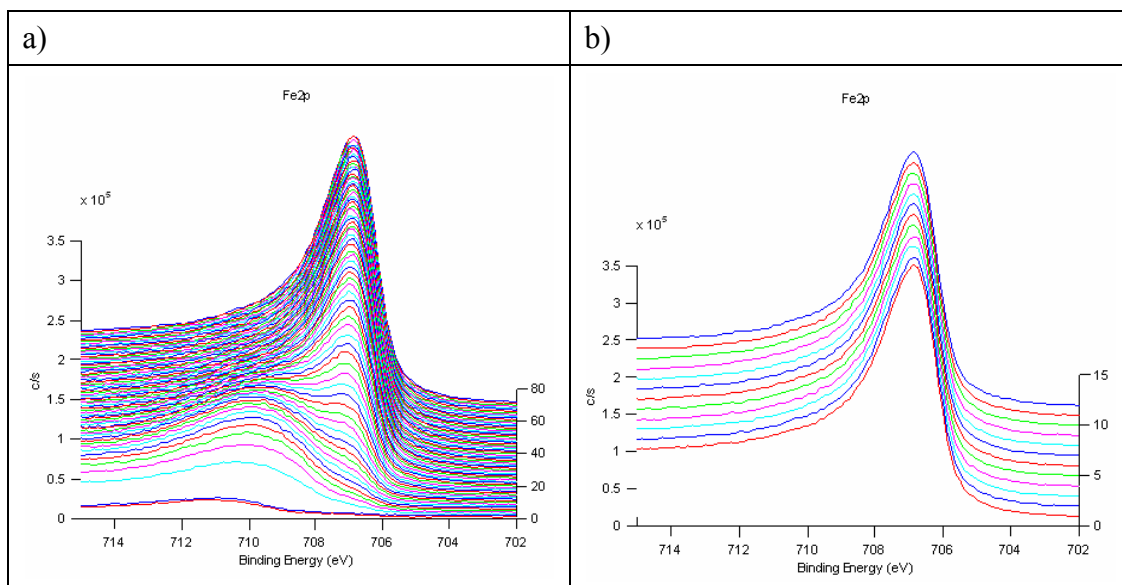
W głębszych warstwach obserwuje się jedynie słabe pasmo przy energii wiązania 283 eV, które jest charakterystyczne dla węglików i jest lepiej widoczne na widmach rejestrowanych przy wyższej energii jonów argonu – **rys. 5.3.2.12b**. Węglik jest postacią węgla, w jakiej ten pierwiastek występuje w stali łożyskowej.

W zakresie fotoelektronów tlenu w widmie XPS występuje złożony sygnał, co jest szczególnie widoczne na **rys. 5.3.2.13a**. Wyodrębnić się tu daje dwa pasma: jedno z maksimum przy energii ok. 531,8 eV oraz drugie z maksimum 530,3 eV. Sygnał przy energii 531,8 eV charakterystyczny jest dla tlenu w związkach organicznych i jest on widoczny tylko w pierwszych cyklach trawienia. Później sygnał ten zanika i widoczne jest tylko silne pasmo o energii wiązania 530,3 eV, które jest charakterystyczne dla tlenu występującego w tlenkach. Pasma to jest lepiej widoczne na widmach przedstawionych w odwróconej kolejności – **rys. 5.3.2.13b**. Pasma tlenu stopniowo słabnie wraz z głębokością, lecz jego obecność w głębszych warstwach (rejestrowanych przy energii 4 keV) świadczy o stosunkowo głębokiej modyfikacji warstwy wierzchniej przez tlenki. Prawdopodobnie ta warstwa tlenków powstaje w procesie wytwarzania kulek.



Rysunek 5.3.2.13. Widma XPS fotoelektronów tlenu (O1s), zarejestrowane z warstwy wierzchniej kulki wykonanej ze stali ŁH 15, uzyskane przy energii 2 keV: a) kolejność prawidłowa, b) kolejność odwrócona

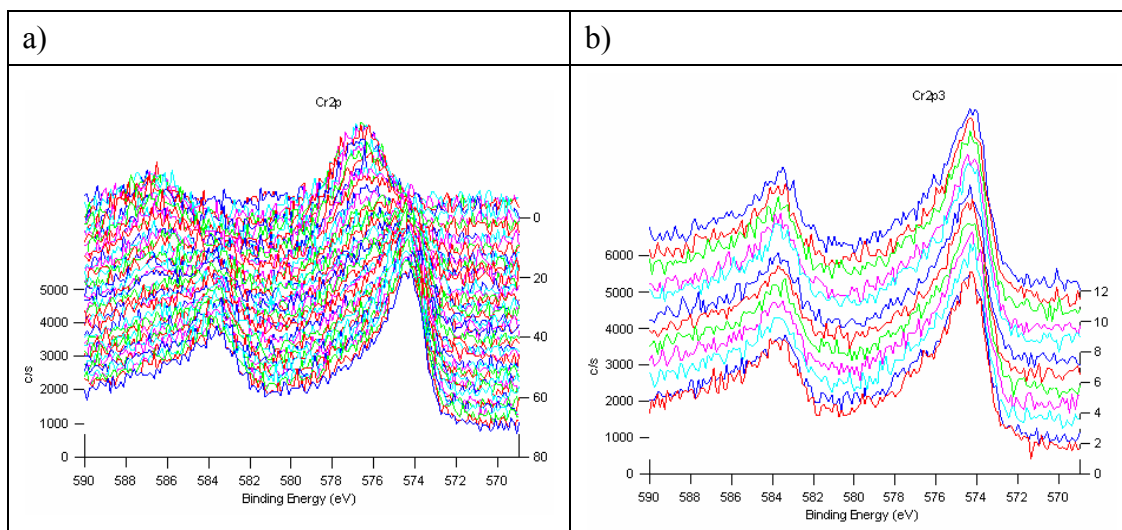
Na **rys. 5.3.2.14** przedstawiono widma fotoelektronów żelaza (Fe2p). Podobnie jak ma to miejsce w przypadku widm tlenu, widma żelaza są także złożone z kilku pasm.



Rysunek 5.3.2.14. Widma XPS fotoelektronów żelaza (Fe2p), zarejestrowane z warstwy wierzchniej kulki wykonanej ze stali ŁH 15, uzyskane przy energiach: a) 2 keV, b) 4 keV

W widmach fotoelektronów żelaza wyraźnie rozróżnić się dają dwa pasma (rys. 5.3.2.14a): silne pasmo o energii wiązania 706,7 eV i słabsze, szerokie pasmo ok. 710 eV. Pasma o energii 706,7 pojawia się na widmach dopiero po kilku cyklach trawienia (rys. 5.3.2.14a), jest ono charakterystyczne dla żelaza w postaci metalicznej. Pasma w okolicy 710 eV prawdopodobnie ma złożony charakter i mogą składać się na nie sygnały charakterystyczne dla żelaza w postaci węglików (708,1 eV), szczególnie w głębszych warstwach, jak i w postaci tlenków (709,7 eV). W widmach rejestrowanych przy wyższej energii widoczny jest jedynie sygnał z maksimum o energii 706,7 eV – rys. 5.3.2.14b, przy czym od strony wyższych energii sygnał ten opada stopniowo i mogą się na niego składać słabe sygnały charakterystyczne dla węglików i tlenków.

Analogiczny układ pasm, jak dla fotoelektronów żelaza, zaobserwowano w przypadku fotoelektronów chromu (Cr2p) – w widmie zarejestrowanym z warstewki powierzchniowej kulki widoczny jest sygnał chromu w postaci tlenków (ok. 577 eV), po kilku cyklach trawienia pojawia się silny sygnał charakterystyczny dla chromu w postaci metalicznej (574,3 eV), zaś słabnie sygnał postaci utlenionej – rys. 5.3.2.15a (widma na rysunku przedstawiono w odwróconej kolejności). W głębszych warstwach dominuje pasmo charakterystyczne dla postaci metalicznej (rys. 5.3.2.15b). Sygnał przypisywany chromowi w postaci tlenków jest wyraźnie słabszy.

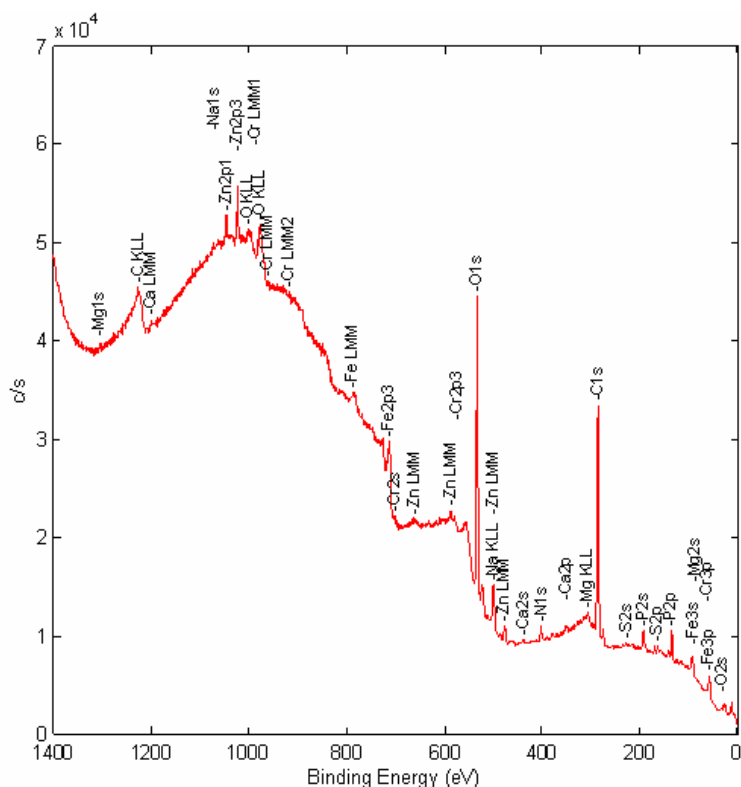


Rysunek 5.3.2.15. Widma XPS fotoelektronów chromu (Cr2p), zarejestrowane z warstwy wierzchniej kulki wykonanej ze stali ŁH 15, uzyskane przy energii: a) 2 keV (widma w kolejności odwróconej), b) 4 keV

Obserwowane w widmie zarejestrowanym z warstewki powierzchniowej kulki sygnały innych pierwiastków (azotu, cynku czy wapnia) zanikają po kilku cyklach trawienia jonami argonu o energii 2 keV, co świadczy o powierzchniowym zanieczyszczeniu stali związkami tych pierwiastków.

Przeprowadzona analiza wykazała, że warstwa wierzchnia czystej kulki stalowej (nie poddanej testom tribologicznym), pokryta jest warstewką związków, które stanowią zanieczyszczenia z procesu produkcji oraz kontaktu z atmosferą i środkiem zabezpieczającym kulki. Zanieczyszczenia te zanikają po kilku cyklach trawienia. Na większej głębokości warstwa wierzchnia kulki zmodyfikowana jest tlenkami. Najprawdopodobniej do tej modyfikacji dochodzi na etapie wytwarzania kulek.

W następnej kolejności analizie poddano ślad tarcia, który powstał podczas testu w warunkach tarcia mieszanego na kulce smarowanej olejem zawierającym 3% dodatku D2. Na **rys.5.3.2.16** przedstawiono widmo przeglądowe, zarejestrowane przed trawieniem jonowym z warstwy wierzchniej śladu tarcia. W widmie tym widoczne są sygnały charakterystyczne dla siarki, cynku i fosforu, a także, o znacznej intensywności, sygnały fotoelektronów tlenu i węgla. Obecne są też pierwiastki (np. sód, azot), które mogą być zanieczyszczeniami pochodzącymi np. z procesów produkcyjnych kulek, oleju lub dodatku oraz z kontaktu z powietrzem. Obserwację tę potwierdza analiza ilościowa, której wyniki zestawiono w **tab. 5.3.2.3**.

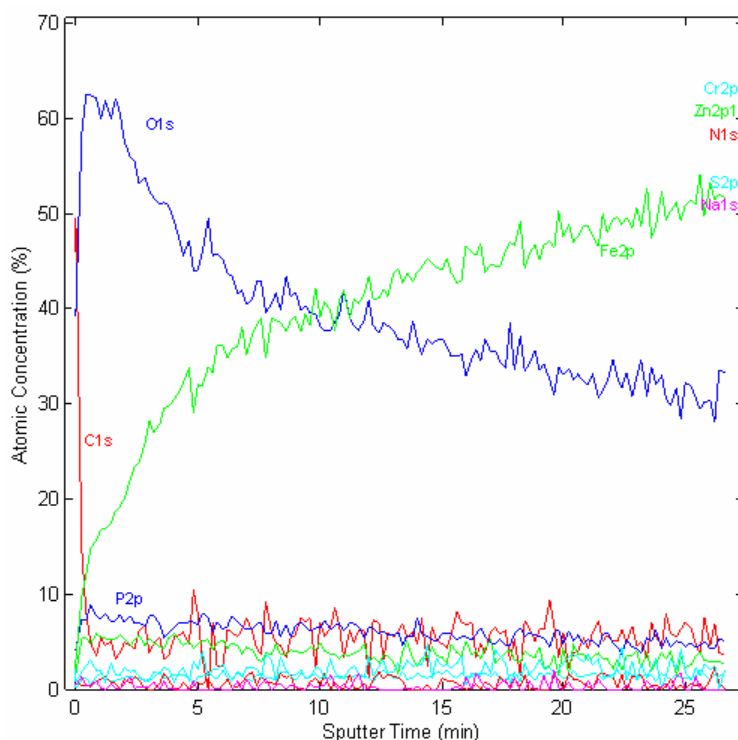


Rysunek 5.3.2.16. Przeglądowe widmo XPS zarejestrowane z warstwy wierzchniej śladu tarcia, powstałego na kulce w warunkach tarcia mieszanego, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2

Tabela 5.3.2.3. Udziały procentowe pierwiastków w warstwie wierzchniej śladu tarcia, powstałego w warunkach tarcia mieszanego na kulce smarowanej olejem mineralnym zawierającym 3% dodatku D2

C1s	N1s	O1s	Na1s	Mg1s	P2p	S2p	Ca2p	Cr2p3	Fe2p3	Zn2p3
52,12	2,52	32,72	0,43	0,33	3,61	1,03	0,36	0,80	4,85	1,23

Na rys. 5.3.2.17 przedstawiono profile zmian zawartości pierwiastków w głąb próbki, zarejestrowane w śladzie tarcia. Profile te wykonano podczas trawienia analizowanego obszaru jonami argonu o energii 2 keV. Wyniki te wskazują, że węgiel, podobnie jak w przypadku czystej kulki stalowej, znajduje się w dużej ilości w warstwie powierzchniowej śladu. Linia charakterystyczna dla fotoelektronów węgla (C1s) bardzo szybko opada do stężenia atomowego około 5%. W znaczącej ilości w warstwie powierzchniowej próbki znajduje się także tlen, przy czym jego stężenie atomowe jest największe, gdy z warstewki tej zostaje usunięty węgiel. W trakcie trawienia w głąb ilość tlenu stopniowo maleje, ale jego stężenie atomowe po 25 minutach analizy jest dwukrotnie wyższe, niż w przypadku kulki stalowej, która nie była poddana testom.



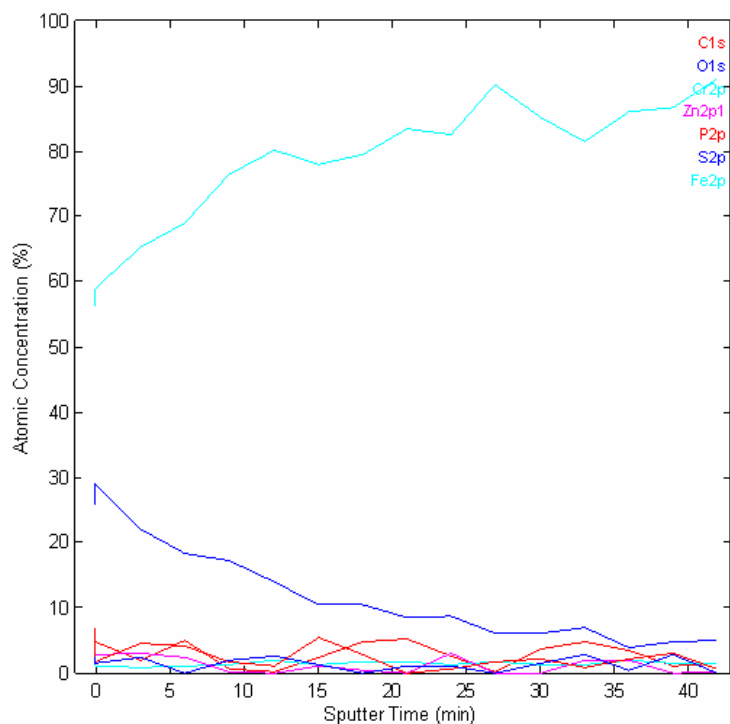
Rysunek 5.3.2.17. Profile zmian zawartości pierwiastków zarejestrowane (energia 2 keV) w głąb warstwy wierzchniej śladu tarcia, powstałego na kulce w warunkach tarcia mieszanego, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2

W warstwie wierzchniej śladu znajdują się także pierwiastki pochodzące od dodatku (S, P i Zn). Ich stężenie także stopniowo maleje wraz z głębokością trawienia. Jednak ze względu na niską zawartość tych pierwiastków w warstwie wierzchniej, nie jest to tak dobrze widoczne, jak w przypadku tlenu.

W celu zbadania składu głębiej położonych warstw, dalsze trawienie śladu kontynuowano jonami argonu o wyższej energii (4 keV) – **rys. 5.3.2.18**. Profile zmian zawartości pierwiastków w głąb próbki wykonany przy większej energii jonów pokazuje, że zawartość innych pierwiastków niż tlen i żelazo szybko spada do bardzo niskiego poziomu. Natomiast obecność tlenu stwierdza się także po zakończeniu analizy – **tab. 5.3.2.4**.

Tabela 5.3.2.4. Udziały procentowe pierwiastków, po zakończonym procesie trawienia, w warstwie wierzchniej śladu tarcia powstałego w warunkach tarcia mieszanego na kulce smarowanej olejem mineralnym, zawierającym 3% dodatku D2

C1s	O1s	Cr2p3	Fe2p3	Mn2p3
5,62	4,37	1,44	86,76	1,82



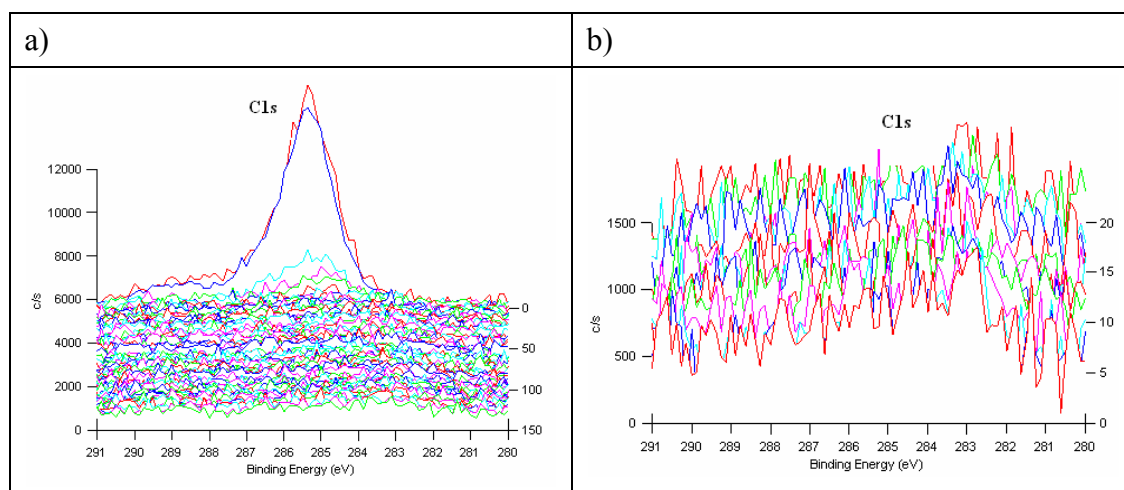
Rysunek 5.3.2.18. Profile zmian zawartości pierwiastków zarejestrowane (energia 4 keV) w głąb warstwy wierzchniej śladu tarcia, powstałego na kulce w warunkach tarcia mieszanego, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2

Zawartość tlenu po 40 minutach trawienia warstwy wierzchniej jonami argonu, jest porównywalna do zawartości tlenu w czystej kulce stalowej po 5 minutach trawienia. Świadczy to o głębokiej modyfikacji przez ten pierwiastek warstwy wierzchniej kulki w strefie styku.

W celu zidentyfikowania struktur chemicznych, w jakich znajdują się w warstwie wierzchniej poszczególne pierwiastki, analizie poddano widma XPS fotoelektronów tych pierwiastków. Widma zostały zarejestrowane w śladzie tarcia, podczas wykonywania profili zmian zawartości pierwiastków w głąb próbki przy energii 2 keV i 4 keV.

Na **rys. 5.3.2.19** przedstawiono widma XPS fotoelektronów węgla (C1s), przy czym widma rejestrowane przy niższej energii (**rys. 5.3.2.19a**) przedstawione są w odwróconej kolejności. Na widmie zarejestrowanym przy energii 2 keV, w pierwszych dwóch cyklach trawienia (**rys. 5.3.2.19a**) widoczne jest bardzo silne pasmo o energii wiązania 285,4 eV. Jest to energia charakterystyczna dla wiązania C-O w związkach organicznych. W kolejnych cyklach trawienia obserwuje się zanikanie i przemieszczanie pasma węgla w stronę niższych energii wiązań, aż do energii

284,6 eV, którą można przypisać węglowi w ugrupowaniu (C-CH₃). To przemieszczenie pasma można tłumaczyć tworzeniem przez węgiel wiązań o coraz mniejszej polarności. W pierwszych dwóch cyklach trawienia widać też słabe pasmo o energii 288,4 eV, które jest charakterystyczne dla grupy C=O w związkach organicznych. Zniknięcie pasm charakterystycznych dla organicznych związków węgla po kilku cyklach trawienia świadczy, że warstwa tych związków jest bardzo cienka.



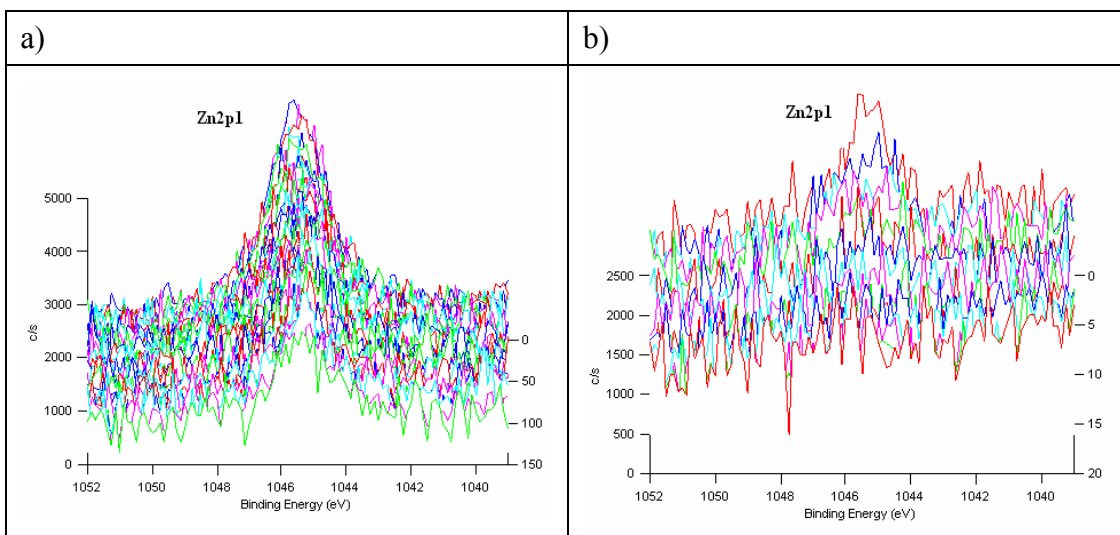
Rysunek 5.3.2.19. Widma XPS fotoelektronów węgla (C1s), zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym w warunkach tarcia mieszanego na kulce smarowanej olejem mineralnym, zawierającym 3% dodatku D2, uzyskane przy energii: a) 2 keV (odwrócona kolejność), b) 4 keV

W głębszych warstwach obserwuje się jedynie słabe pasmo przy energii wiązania 283 eV, które jest charakterystyczne dla węglików. Jest ono lepiej widoczne na widmie, które zostało wykonane przy wyższej energii – **rys. 5.3.2.19b**. Węgliki obecne w próbce mogą pochodzić zarówno z samej stali, jak i być produktami przemian węglowodorów i pierwiastków metalicznych stali.

Pasma fotoelektronów węgla na kulce poddanej testom tribologicznym i czystej kulce stalowej mają podobny wygląd. Przy czym, o ile w przypadku czystej kulki związki organiczne miały charakter zanieczyszczeń, tak w przypadku kulki poddanej procesowi tarcia związki te pochodzą ze środka smarowego, gdyż związki odłożone w warstewce powierzchniowej kulki w strefie styku zostały usunięte przez przeciwpróbkę.

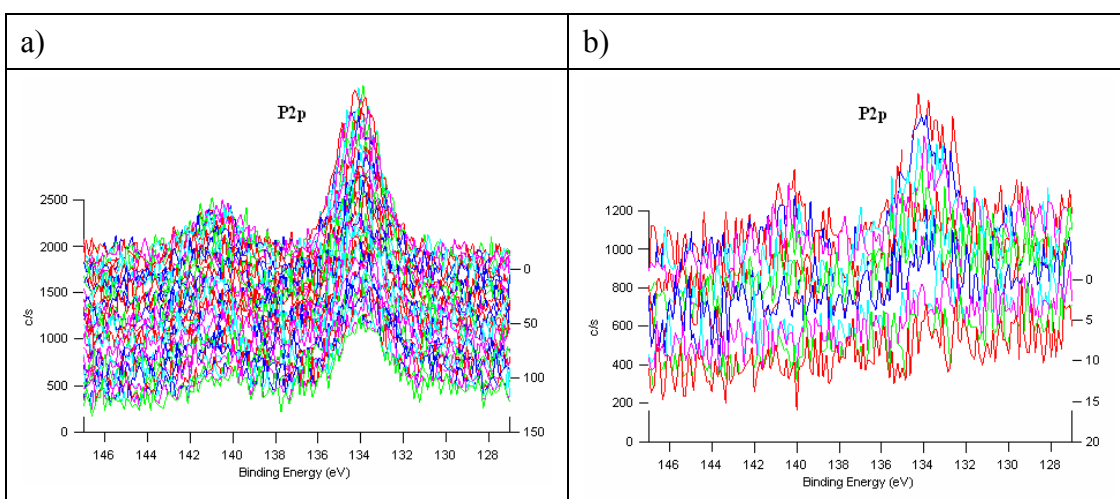
Na **rys. 5.3.2.20** przedstawiono widma zarejestrowane dla fotoelektronów cynku (Zn2p₁). Widma przedstawione są w odwróconej kolejności. W zakresie fotoelektronów cynku (Zn2p₁) w widmie XPS występuje silny sygnał przy energii wiązania

1045,5 eV (rys. 5.3.2.20). Jest to energia wiązania charakterystyczna dla cynku występującego w siarczku. Wraz z głębokością pasmo to słabnie i zanika pod koniec cyklu trawienia, co jest widoczne na widmie zarejestrowanym podczas trawienia jonami argonu o wyższej energii (rys. 5.3.2.20b).



Rysunek 5.3.2.20. Widma XPS fotoelektronów cynku (Zn2p1), zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce w warunkach tarcia mieszanego, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2, uzyskane przy energii: a) 2 keV (odwrócona kolejność), b) 4 keV (odwrócona kolejność)

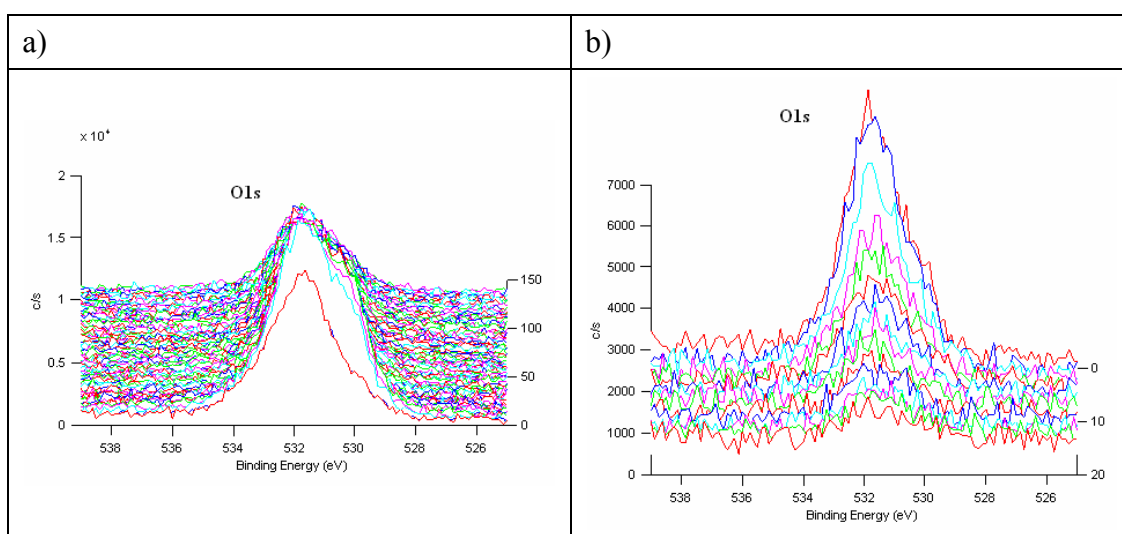
Zaprezentowane na rys. 5.3.2.21 widma XPS fotoelektronów fosforu (P2p), w celu lepszego zobrazowania zmian związanych z głębokością trawienia, przedstawiono w odwróconej kolejności.



Rysunek 5.3.2.21. Widma XPS fotoelektronów fosforu (P2p), zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce w warunkach tarcia mieszanego, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2, uzyskane przy energii: a) 2 keV (odwrócona kolejność), b) 4 keV (odwrócona kolejność)

Analiza fotoelektronów P2p wskazuje, że pierwiastek ten występuje w badanej warstwie wierzchniej w postaci fosforanów. Świadczy o tym silny sygnał o energii wiązania wynoszącej 133,7 eV. Podobnie, jak we wcześniej omawianych pierwiastkach, pasmo to stopniowo słabnie wraz z głębokością trawienia, aż do całkowitego zaniku – **rys. 5.3.2.21b**.

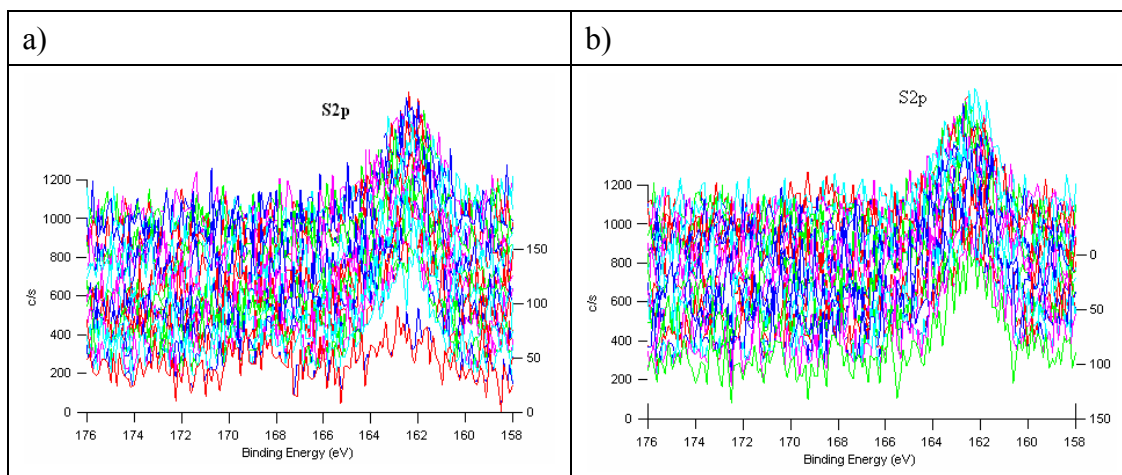
W zakresie fotoelektronów tlenu w widmie XPS występuje złożony sygnał, co jest szczególnie widoczne na **rys. 5.3.2.22a**.



Rysunek 5.3.2.22. Widma XPS fotoelektronów tlenu (O1s), zarejestrowane w śladzie tarcia, powstałym na kulce w warunkach tarcia mieszane, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2, uzyskane przy energii: a) 2 keV, b) 4 keV (odwrócona kolejność)

Wyodrębnić się tu daje pasmo z maksimum przy energii 530,3 eV oraz silne, szerokie pasmo z maksimum ok. 531,8 eV. Energia wiązania 530,3 eV jest charakterystyczna dla tlenu występującego w tlenkach. Pasma przy energii 531,8 eV jest szersze i intensywniejsze, niż podobne zarejestrowane na czystej kulce stalowej i nie zanika po kilku cyklach trawienia. Prawdopodobnie nakłada się tu kilka pasm: pasma charakterystyczne dla tlenu w związkach organicznych (podobnie jak dla stali jedynie w warstwie powierzchniowej próbki, na co wskazują widma węgla) oraz tlenu w postaci fosforanów i siarczanów. Obecność wyżej wspomnianych pasm fotoelektronów tlenu w głębszych warstwach (**rys. 5.3.2.22b** – widmo w odwróconej kolejności) świadczy o stosunkowo głębokiej modyfikacji warstwy wierzchniej przez związki tego pierwiastka.

W przypadku siarki w zarejestrowanych widmach XPS fotoelektronów S2p (rys. 5.3.2.23) widoczne są dwa pasma: silniejsze przy energii 162,3 eV i słabsze przy energii 169 eV.



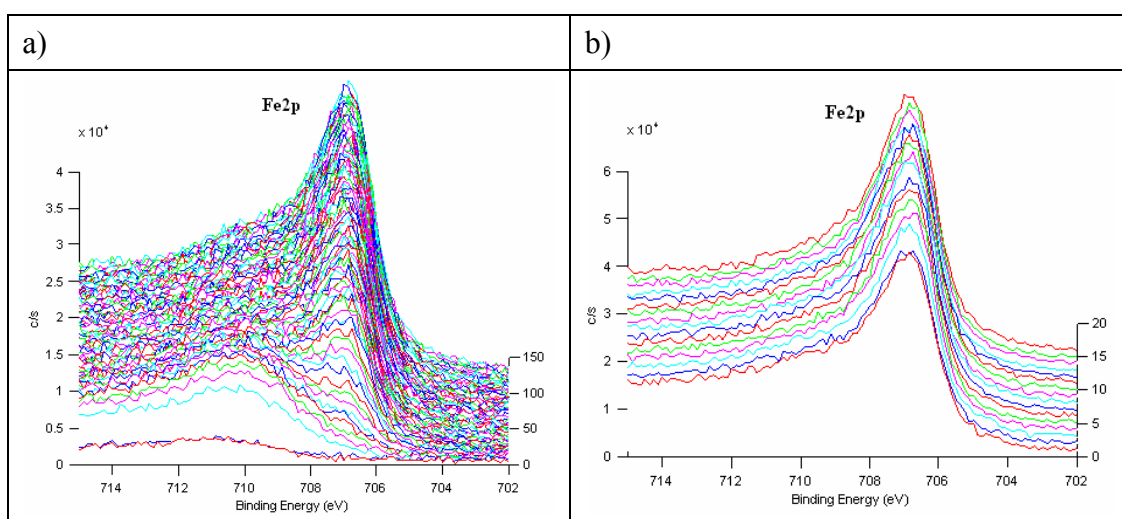
Rysunek 5.3.2.23. Widma XPS fotoelektronów siarki (S2p), zarejestrowane w śladzie tarcia, powstałym na kulce w warunkach tarcia mieszanego, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2, uzyskane przy energii: a) 2 keV, b) 2 keV (odwrócona kolejność)

Energia wiązania 169 eV charakterystyczna jest dla siarki występującej w siarczanych. Pasma to szybko zanika i na widmach przedstawionych w odwróconej kolejności (rys. 5.3.2.23b) nie jest praktycznie widoczne. Energia wiązania 162,3 eV przypisywana jest siarce w postaci siarczków. Trawienie śladu jonami argonu o wyższej energii powoduje stopniowy spadek intensywności tego pasma, aż do jego zniknięcia.

Przeprowadzone analizy wskazują, że dominującą formą, w jakiej występuje siarka w analizowanej próbce są siarczki. Występują one w warstwie wierzchniej na znacznej głębokości. Natomiast siarczany znajdującą się w warstewkach przypowierzchniowych.

Na rys. 5.3.2.24 przedstawiono widma fotoelektronów żelaza (Fe2p). Podobnie jak ma to miejsce w przypadku widm tlenu, widma żelaza są także złożone z kilku pasm. W analizowanej próbce wyraźnie rozróżnić się dają dwa pasma: silne pasmo o energii wiązania 706,7 eV i słabsze, szerokie pasmo ok. 710 eV. Pasma o energii 706,7 pojawia się na widmach dopiero po kilku cyklach trawienia (rys. 5.3.2.24a) i jest ono charakterystyczne dla żelaza w postaci metalicznej. Bardzo zbliżoną wartość energii ma wiązanie żelaza z siarką w siarczku. Pasma w okolicy 710 eV

prawdopodobnie ma złożony charakter i mogą składać się na nie sygnały charakterystyczne dla żelaza w postaci węglików (708,1 eV), w postaci tlenków (709,7 eV), jak i w postaci siarczanów oraz fosforanów (711 eV). W głębszych warstwach (**rys. 5.3.2.24b**) pasma te zlewają się w jeden szeroki sygnał z maksimum o energii 706,7 eV i trudno jest przeprowadzić jednoznaczną interpretację. W składzie warstwy wierzchniej po zakończeniu analizy (**tab. 5.3.2.4**) nie stwierdzono obecności S i P, natomiast poza pierwiastkami charakterystycznymi dla stali obecny jest także tlen. Pozwala to wnioskować, że w głębszych warstwach żelazo znajduje się w postaci tlenków. Pokrywa się to z wnioskami z analiz przeprowadzonych dla siarki i fosforu.

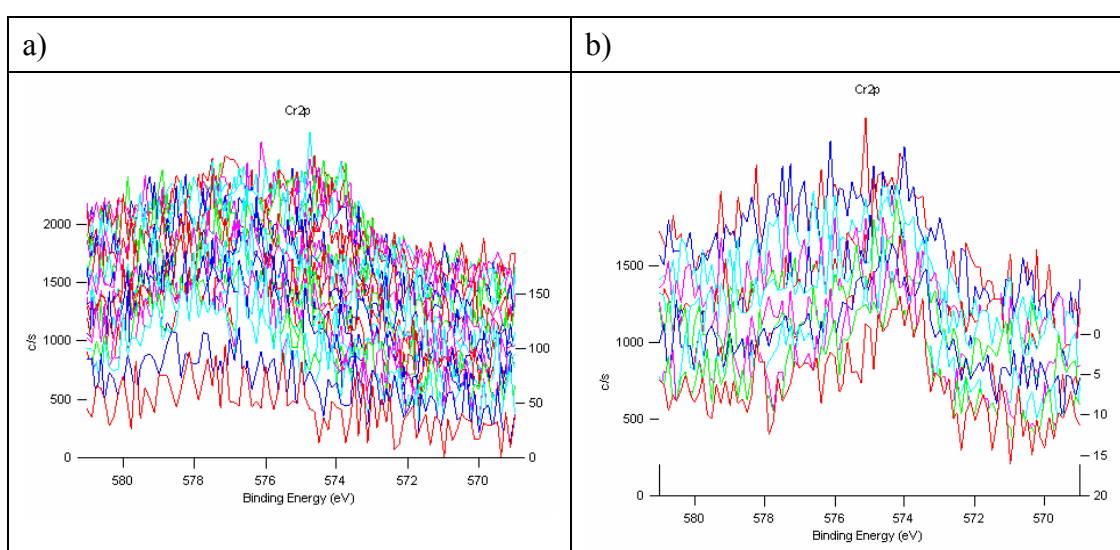


Rysunek 5.3.2.24. Widma XPS fotoelektronów żelaza (Fe2p), zarejestrowane w śladzie tarczy, powstałym na kulce w warunkach tarcia mieszane, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2, uzyskane przy energii: a) 2 keV, b) 4 keV

Podobną charakterystykę pasm jak dla żelaza, stwierdzono także dla chromu – **rys. 5.3.2.25**. W widmach fotoelektronów tego pierwiastka (Cr2p) obecne jest pasmo o energii wiązania ok. 574,3 eV, które jest charakterystyczne dla Cr w postaci metalicznej. Pasma to pojawia się w widmie dopiero po kilku cyklach trawienia (**rys. 5.3.2.25a**). Obserwuje się także szerokie, niskie pasmo z maksimum przy ok. 577 eV. Na to pasmo mogą składać się sygnały pochodzące od chromu w postaci tlenków, siarczanów oraz fosforanów. Pasma to wraz z głębokością słabnie i zaczyna dominować sygnał fotoelektronów chromu w postaci metalicznej (**rys. 5.3.2.25b**).

Przeprowadzona analiza wskazuje, że w warunkach tarcia mieszane, w warstwie powierzchniowej śladu tarcia powstałego na kulce smarowanej olejem mineralnym zawierającym 3% dodatku D2, odkłada się cienka warstewka związków

organicznych, w tym związków tlenoorganicznych. Poza związkami organicznymi znajdują się tu także nieorganiczne pochodne dodatku, takie jak: siarczki cynku oraz fosforany, siarczany i siarczki pierwiastków metalicznych wchodzących w skład stali, a także tlenki i węgliki tych pierwiastków. Wraz z głębokością trawienia ilość związków nieorganicznych maleje, aż do całkowitego zaniku siarczków, fosforanów i siarczanów. Najgłębiej warstwy powierzchniowe zmodyfikowane są tlenkami. Obecność węglików w głębszych warstewkach próbki może być spowodowana zarówno składem samej stali, jak i mogą one być produktami przemian węglowodorów oraz pierwiastków metalicznych stali.



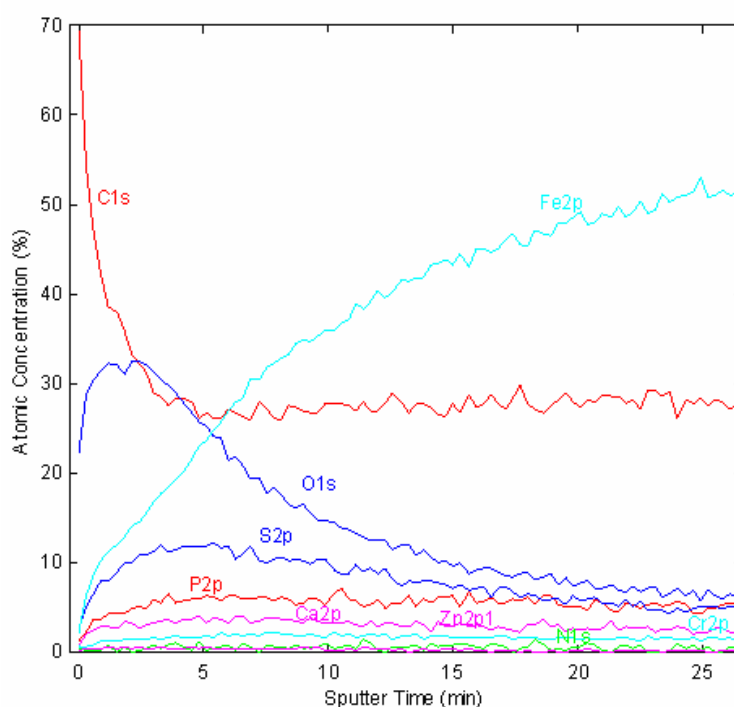
Rysunek 5.3.2.25. Widma XPS fotoelektronów chromu (Cr2p), zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce w warunkach tarcia mieszanego, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2, uzyskane przy energii: a) 2 keV, b) 4 keV (odwrócona kolejność)

Następnie analizie poddano ślad powstały na kulce w warunkach zacierania. Widmo przeglądowe zarejestrowane z warstwy wierzchniej śladu ma podobny wygląd, jak widmo uzyskane z kulki po teście w warunkach tarcia mieszanego i dlatego widma tego nie przedstawiono w niniejszej pracy. Widoczne są w nim silne sygnały fotoelektronów tlenu i węgla, oraz mniej intensywne sygnały charakterystyczne dla siarki, cynku i fosforu. Obecne są też pierwiastki (wapń, azot), które mogą być zanieczyszczeniami pochodzącymi np. z procesów produkcyjnych kulek, oleju lub dodatku oraz z powietrza. Potwierdza to analiza ilościowa, której wyniki zestawiono w **tab. 5.3.2.5**.

Tabela 5.3.2.5. Udziały procentowe pierwiastków w warstwie wierzchniej śladu tarcia powstałego w warunkach zacierania na kulce smarowanej olejem mineralnym zawierającym 3% dodatku D2

C1s	N1s	O1s	P2p	S2p	Ca2p	Cr2p3	Fe2p3	Zn2p3
68,44	0,40	22,39	1,12	2,21	,021	0,32	4,05	0,85

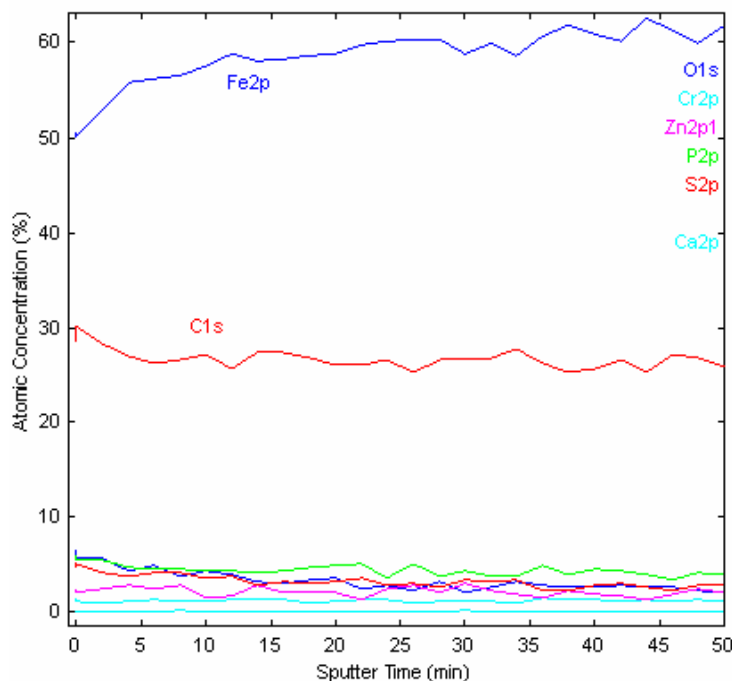
Porównanie udziałów pierwiastków w warstwie wierzchniej śladów tarcia powstałych w czasie testów w warunkach tarcia mieszanego (**tab. 5.3.2.3**) i w warunkach zacierania (**tab. 5.3.2.5**) wskazuje, że gdy warunki pracy wężła są ekstremalne, to w warstwie wierzchniej odkłada się o ponad 20 % więcej węgla i dwukrotnie więcej siarki, natomiast spada ilość fosforu (ponad dwukrotnie), cynku i tlenu (o ok. 30%), oraz pierwiastków stanowiących zanieczyszczenia. Inny jest również skład pierwiastkowy w głąb warstwy wierzchniej – **rys. 5.3.2.26**.



Rysunek 5.3.2.26. Profile zmian zawartości pierwiastków zarejestrowane (energia 2 keV) w głąb warstwy wierzchniej śladu tarcia, powstałego na kulce w warunkach zacierania, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2

Wyniki te wskazują, że w śladzie tarcia po testach w warunkach zacierania bardzo wysoka jest zawartość węgla. Po 5 minutach trawienia śladu linia charakterystyczna fotoelektronów dla tego pierwiastka spada do poziomu ok. 25%, podczas gdy w przypadku kulki po testach w warunkach tarcia mieszanego było to zaledwie 5%.

Wyraźnie większa jest także zawartość siarki, natomiast dużo niższa jest tlenu i fosforu). Stężenie poszczególnych pierwiastków maleje wraz z głębokością trawienia. Wysokie stężenie węgla w analizowanej próbce utrzymuje się na znacznych głębokościach, na co wskazują profile zmian zawartości pierwiastków wykonane podczas trawienia jonami argonu o energii 4 keV – rys. 5.3.2.27, oraz skład ilościowy warstwy wierzchniej wykonany po zakończeniu analizy (tab. 5.3.2.6).



Rysunek 5.3.2.27. Profile zmian zawartości pierwiastków zarejestrowane (energia 4 keV) w głąb warstwy wierzchniej śladu tarcia, powstałego na kulce w warunkach zacierania, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2

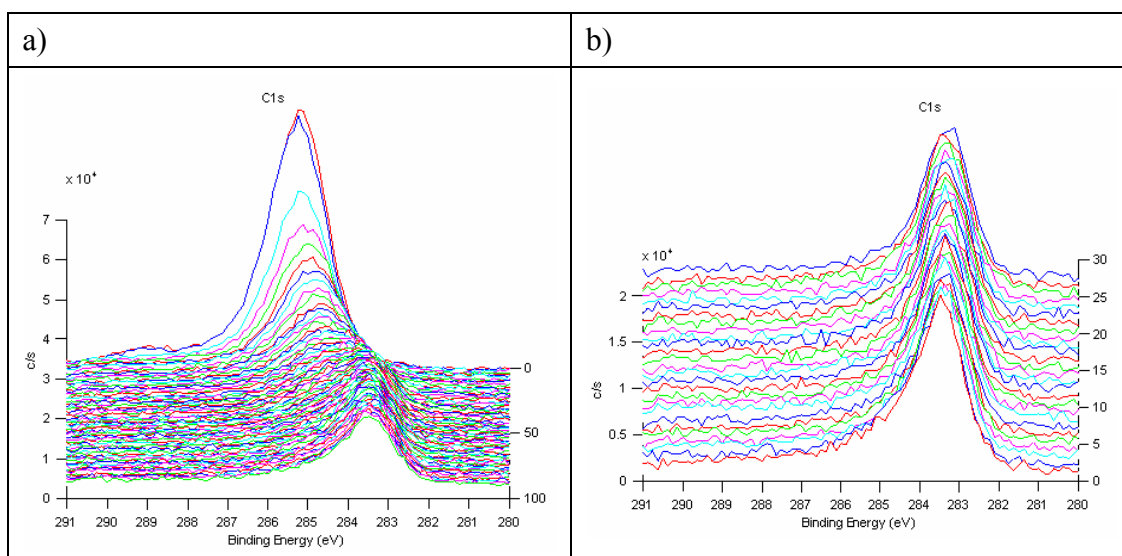
Tabela 5.3.2.6. Udziały procentowe pierwiastków, po zakończonym procesie trawienia, w warstwie wierzchniej śladu tarcia powstałego w warunkach zacierania na kulce smarowanej olejem mineralnym zawierającym 3% dodatku D2

C1s	O1s	P2p	S2p	Fe2p3	Zn2p3
22,38	4,74	2,88	3,47	64,35	2,17

Wyniki te świadczą, że zmiana warunków testu spowodowała zmiany w głębokości modyfikacji warstwy wierzchniej. Po zakończonym po 50 minutach trawieniu jonami o energii 4 keV, w warstwie wierzchniej stwierdza się obecność pierwiastków wchodzących w skład dodatku (S, Zn P). Zawartość tlenu jest podobna

do obserwowanej po zakończeniu trawienia w śladzie tarcia, powstałego na kulce po testach w warunkach tarcia mieszanego, natomiast węgla jest czterokrotnie więcej.

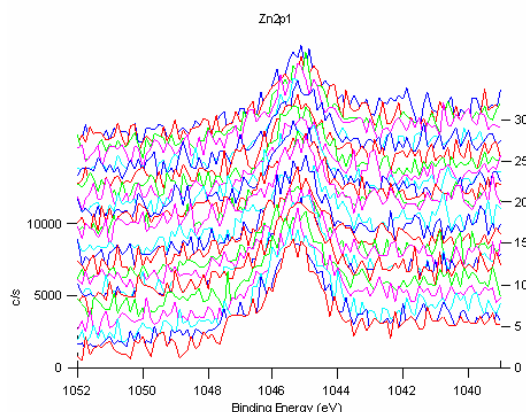
Zarejestrowane widma fotoelektronów węgla C1s (rys. 5.3.2.28) wskazują, że pierwiastek ten w analizowanym śladzie znajduje się w takich samych stanach chemicznych, jak na kulce po testach w warunkach tarcia mieszanego i czystej kulce stalowej. Jednak ilość odłożonych związków jest większa, na co wskazuje intensywność sygnałów. Na warstwie powierzchniowej śladu znajduje się warstewka węgla w postaci związków organicznych (silne pasmo o energii 285,4 eV, które w kolejnych cyklach trawienia słabnie i przesuwa się w stronę niższych energii wiązań do energii ok. 284,6 eV) – rys. 5.3.2.28a. Obecność związków organicznych w strefie tarcia, gdzie występowało tarcie suche można wytłumaczyć następująco. Podczas bezpośredniego tarcia się o siebie współpracujących elementów następuje silna aktywacja warstwy wierzchniej metalu w strefie styku. Po zakończeniu testu, w trakcie demontażu węzła olej przedostaje się do strefy styku i reaguje z aktywnym metalem.



Rysunek 5.3.2.28. Widma XPS fotoelektronów węgla (C1s), zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym w warunkach zacierania na kulce smarowanej olejem mineralnym zawierającym 3% dodatku D2, uzyskane przy energiach: a) 2 keV (odwrócona kolejność), b) 4 keV

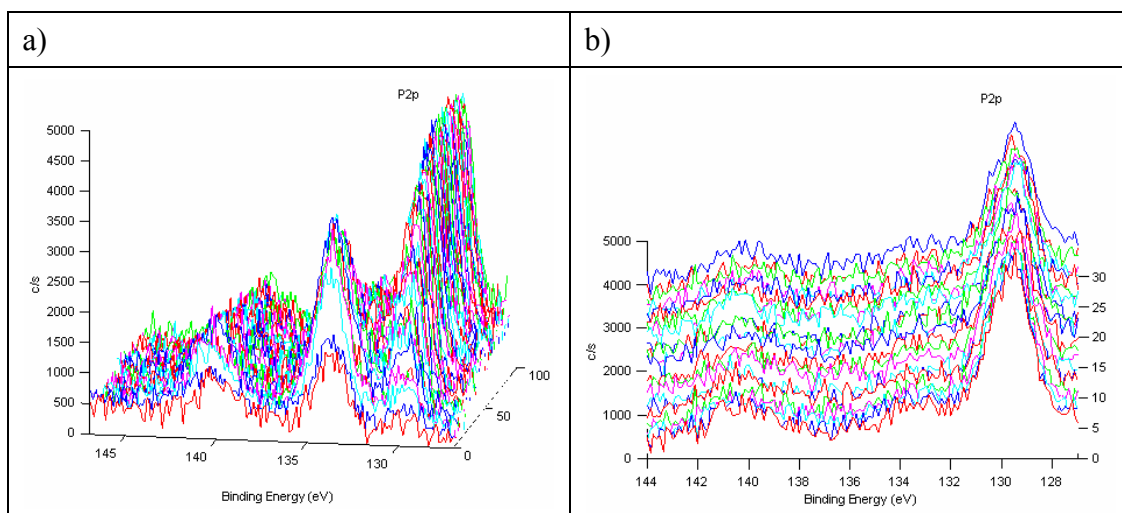
W kolejnych cyklach trawienia pojawia się silne pasmo o energii ok. 283 eV charakterystyczne dla węgla w postaci węglików. Jest ono znacznie silniejsze, niż obserwowane w poprzednio analizowanych próbkach i dobrze widoczne w głębszych warstwach – rys. 5.3.2.28b.

Zarejestrowane widma XPS fotoelektronów cynku (Zn2p1) wykazują podobny charakter, jak w przypadku kulki po testach w warunkach tarcia mieszanego. Obserwuje się tu pasmo przy energii wiązania 1045,5 eV charakterystyczne dla cynku występującego w siarczku. Wraz z głębokością pasmo to słabnie, lecz widoczne jest także na widmach zarejestrowanych podczas trawienia jonami argonu o wyższej energii (rys. 5.3.2.29).



Rysunek 5.3.2.29. Widma XPS fotoelektronów cynku (Zn2p1), zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym w warunkach zacierania na kulce smarowanej olejem mineralnym zawierającym 3% dodatku D2, uzyskane przy energii 4 keV

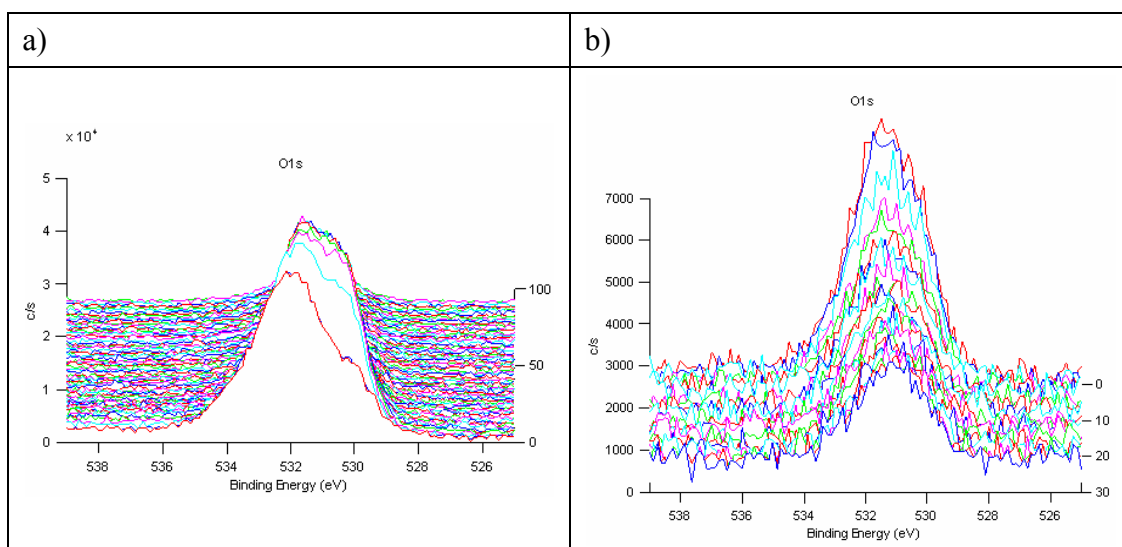
W zakresie fotoelektronów fosforu (P2p) w widmie XPS występują dwa sygnały: jeden o energii 133,7 eV i drugi o energii 129,8 eV – rys. 5.3.2.30a.



Rysunek 5.3.2.30. Widma XPS fotoelektronów fosforu (P2p), zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym w warunkach zacierania na kulce smarowanej olejem mineralnym zawierającym 3% dodatku D2, uzyskane przy energii: a) 2 keV, b) 4 keV

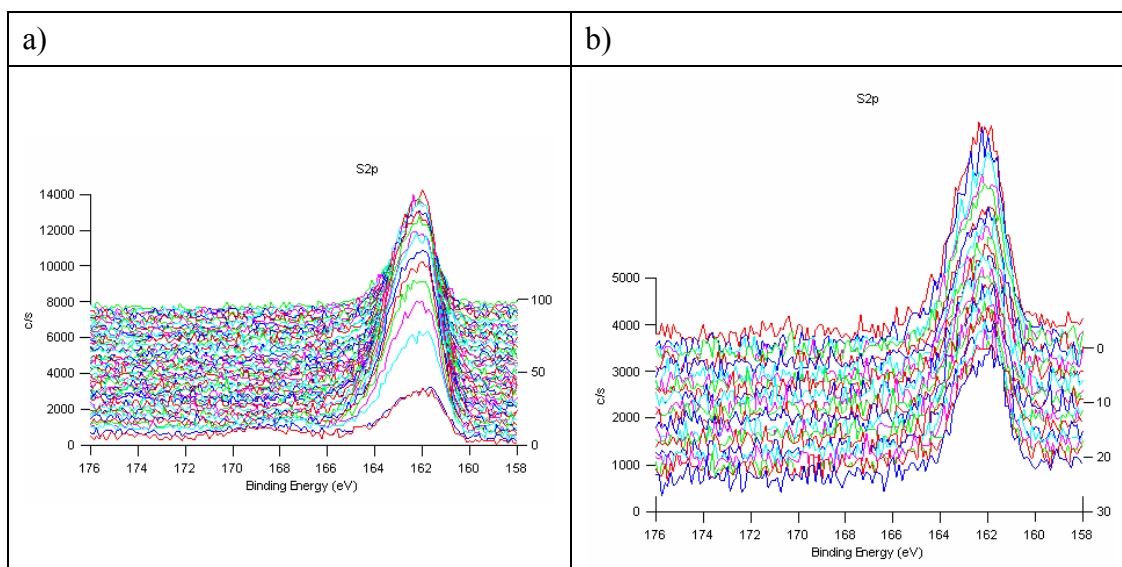
Pasmo o energii 133,7 eV w widmie fotoelektronów fosforu jest charakterystyczne dla fosforanów. Słabnie ono wraz z głębokością trawienia i na widmach zarejestrowanych przy energii 4 keV zanika całkowicie – **rys. 5.3.2.30b**. Pasmo o energii 129,8 eV charakterystyczne jest dla fosforu w postaci fosforków. Pojawia się ono w widmie po kilku cyklach trawienia i jest dobrze widoczne w głębszych warstwach. Pasmo to nie występowało w widmach zarejestrowanych z kulki po testach w warunkach tarcia mieszanego.

W zakresie fotoelektronów tlenu w widmie XPS występuje złożony sygnał, co jest szczególnie widoczne na **rys. 5.3.2.31a**. Podobnie jak w przypadku kulki po testach w warunkach tarcia mieszanego, wyodrębnić się tu daje pasmo z maksimum przy energii 530,3 eV charakterystyczne dla tlenków, oraz szerokie pasmo z maksimum ok. 531,8 eV. Energia wiązania 530,3 eV jest charakterystyczna dla tlenu występującego w tlenkach. Prawdopodobnie na sygnał przy energii 531,8 eV nakłada się kilka pasm: pasma charakterystyczne dla tlenu w związkach organicznych (podobnie jak dla stali jedynie na warstewce powierzchniowej próbki, na co wskazują widma węgla) oraz tlenu w postaci fosforanów i siarczanów. Obecność pasm fotoelektronów tlenu w głębszych warstwach (**rys. 5.3.2.31b** – widmo w odwróconej kolejności) świadczy o stosunkowo głębokiej modyfikacji warstwy wierzchniej przez związki tego pierwiastka.



Rysunek 5.3.2.31. Widma XPS fotoelektronów tlenu (O1s), zarejestrowane w śladzie tarcia, powstałym na kulce w warunkach zacierania, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2, uzyskane przy energii: a) 2 keV, b) 4 keV (odwrócona kolejność)

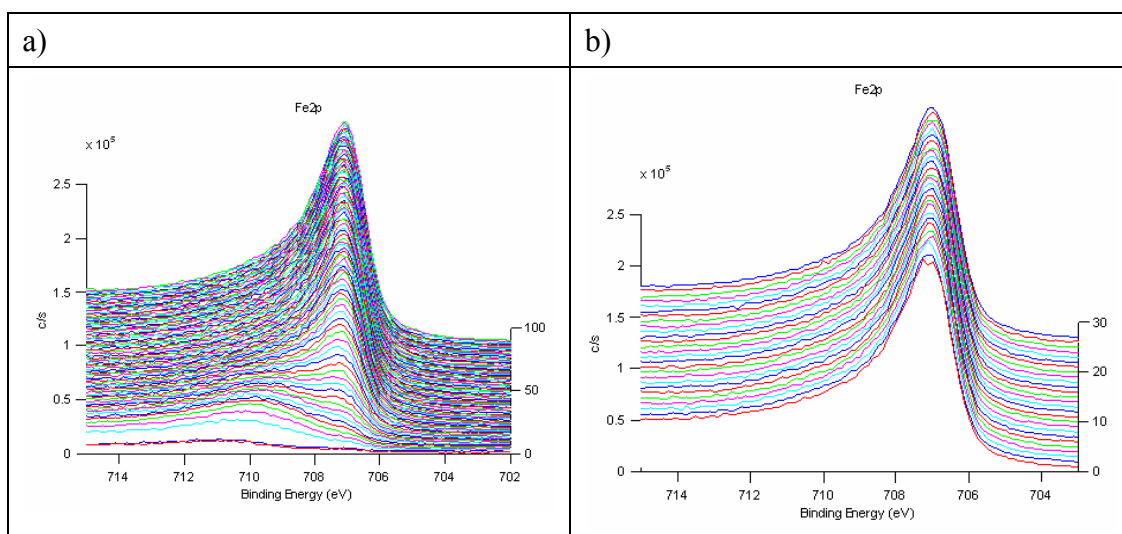
W przypadku siarki w zarejestrowanych widmach XPS fotoelektronów S2p (**rys. 5.3.2.32a**) widoczne jest praktycznie jedno silne pasmo przy energii 162,3 eV, które jest charakterystyczne dla siarki w postaci siarczków. Pasma to jest dobrze widoczne także w głębszych warstwach (**rys. 5.3.2.32b**), co świadczy o głębokiej modyfikacji warstwy wierzchniej siarczkami. W pierwszych widmach zarejestrowanych przy energii 2 keV widoczny jest bardzo słaby sygnał przy energii 169 eV, który jest przypisywany siarczanom.



Rysunek 5.3.2.32. Widma XPS fotoelektronów siarki (S2p), zarejestrowane w śladzie tarcia, powstałym na kulce w warunkach zacierania, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2, uzyskane przy energiach: a) 2 keV, b) 4 keV (odwrócona kolejność)

Na **rys. 5.3.2.33** przedstawiono widma fotoelektronów żelaza (Fe2p). Podobnie jak ma to w przypadku kulki po testach w warunkach tarcia mieszanego, widma te mają charakter złożony. Wyraźnie rozróżnić się dają dwa pasma: silne pasmo o energii wiązania 706,7 eV i słabsze, szerokie pasmo ok. 710 eV. Pasma o energii 706,7 eV (charakterystyczne dla żelaza w postaci metalicznej oraz żelaza w postaci siarczków) pojawia się na widmach dopiero po kilku cyklach trawienia (**rys. 5.3.2.33a**). Przy energii 707,1 eV może znajdować się pasmo żelaza w postaci fosforów. Na pasmo z maksimum w okolicy 710 eV prawdopodobnie nakładają się sygnały charakterystyczne dla żelaza w postaci węglików (708,1 eV), w postaci tlenków (709,7 eV), jak i fosforanów (711 eV). W głębszych warstwach (**rys. 5.3.2.33b**) pasma te zlewają się w jeden szeroki sygnał z maksimum o energii 706,7 eV i trudno jest przeprowadzić jednoznaczną interpretację. Analiza widm O, S, P i Fe pozwala

wnioskować, że w głębszych warstwach żelazo znajduje się w postaci metalicznej oraz tlenków, fosforków i siarczków.



Rysunek 5.3.2.33. Widma XPS fotoelektronów żelaza (Fe2p), zarejestrowane w śladzie tarcia, powstałym na kulce w warunkach zacierania, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2, uzyskane przy energiach: a) 2 keV, b) 4 keV

Analizy XPS składu warstwy wierzchniej w głąb próbek wykazała, że nawet w przypadku czystej kulki stalowej (nie poddanej testom) jest ona zmodyfikowana chemicznie. Przy czym głębokość modyfikacji jest dużo mniejsza, niż w przypadku kulek poddanych testom tribologicznym. Na powierzchni kulki znajduje się cienka warstewka związków organicznych. Głębiej obserwuje się poza pierwiastkami w postaci metalicznej (Fe, Cr) także ich postać utlenioną.

W śladach tarcia powstałych na kulkach poddanych testom, w wyniku przemian tribochemicznych powstają między innymi: związki tlenoorganiczne, węgliki, tlenki, fosforany, fosforki, siarczany i siarczki pierwiastków metalicznych wchodzących w skład stali oraz związki cynku. Związki organiczne występują jedynie na warstwie powierzchniowej śladu, zaś w głębszych warstwach znajdują się proste związki nieorganiczne. Ich rodzaj oraz udział w warstwie wierzchniej uzależniony jest od warunków testu. W przypadku śladu powstałego w warunkach tarcia mieszane warstwa wierzchnia jest płycej zmodyfikowana przez związki pierwiastków pochodzących od dodatku, zaś związkami dominującymi w warstwie wierzchniej są nieorganiczne związki tlenu.

Warunki panujące w węźle podczas zacierania (wysokie, naciski, wysoka temperatura) powodują nadtapianie metalu i może dochodzić do mieszania się warstw. Mimo że test w warunkach zacierania trwa tylko 18 s, zaś w warunkach tarcia mieszanego 3600 s, warstwa wierzchnia w strefie styku jest zmodyfikowana głębiej. Po zakończeniu analizy XPS w warstwie wierzchniej wciąż obecne są pierwiastki pochodzące od dodatku. Związkami dominującymi w warstwie wierzchniej, po teście w warunkach zacierania, są nieorganiczne związki węgla.

Na podstawie przeprowadzonych badań tribologicznych w różnych fazach procesu tarcia oraz analizy warstwy wierzchniej w strefie styku stwierdzono, że jeszcze przed osiągnięciem obciążenia, przy którym następuje przerwanie filmu smarowego, zachodzą przemiany tribochemiczne składników środka smarowego. Na skutek przemian dodatków smarnościowych, w warstwie wierzchniej śladów tarcia powstaje związana z nią warstwa związków organicznych i nieorganicznych, będących pochodnymi oleju smarowego (bazy i dodatków). Znajdujące się na warstwie powierzchniowej związki organiczne są związkami tlenu, zawierającymi wiązanie podwójne; mogą to być sole kwasów karboksylowych bądź związki kompleksowe. Związki te są pochodnymi utleniania węglowodorów, wchodzących w skład oleju i następnie ich reakcji z aktywną warstwą wierzchnią w strefie styku [156]. Reakcje związków organicznych z powierzchnią tarcia mogą przebiegać wg. mechanizmu NIRAM-HSAB, który, jak podaje C. Kajdas, aktywuje proces triboemisji [157]. Związki nieorganiczne są produktami reakcji warstwy wierzchniej stali i pochodnych dodatków smarnościowych. Właściwości warstewek ochronnych utworzonych w strefie styku (w szczególności ich grubość, stopień pokrycia warstwy wierzchniej, skład chemiczny), decydują o wartości P_t (trwałości filmu smarowego) dla danego systemu tribologicznego.

Wzrost obciążenia prowadzi do zwiększenia liczby kontaktów mikronierówności pomiędzy trącymi się elementami i przerywania filmu smarowego. Generowana na skutek zrywania szepień adhezyjnych i bezpośredniego (bez udziału smaru) tarcia elementów stalowych temperatura powoduje, że ochronne warstwy węglowodorowe ulegają przemianom do związków nieorganicznych (tlenków i węglików). Następuje też zwiększona aktywność niektórych dodatków i przebudowa warstwy wierzchniej (wzrost ilości pierwiastków aktywnych w warstwie wierzchniej śladu

tarcia). Przy mniejszej reaktywności dodatku utworzone warstwy ochronne są cienie i wzrost wymuszeń może prowadzić do ich całkowitego usunięcia, co w konsekwencji powoduje zwiększone zużycie, a nawet zatarcie wężła.

Intensyfikacja wymuszeń (wzrost obciążenia, wzrost temperatury styku) aktywują reakcje pochodnych dodatków ze składnikami stali. Nadtapianie się materiału powierzchni roboczych, mieszanie się warstewek metalu powodują, że modyfikacji chemicznej ulega nie tylko warstewka przypowierzchniowa współpracujących elementów, lecz także warstwy głębsze. Skład materiału warstwy wierzchniej zmienia się wraz z głębokością – w głębszych warstwach znajdują się prostsze związki nieorganiczne, niż w warstwach przypowierzchniowych, przy czym ich rodzaj oraz udział w warstwie wierzchniej uzależniony jest od warunków pracy wężła.

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz literatury zaproponowano własny, uogólniony model warstwy wierzchniej stali poddanej procesowi tarcia w obecności środka smarowego. Przedstawiono go na **rys. 5.3.2.34**.



Rysunek 5.3.2.34. Graficzna prezentacja uogólnionego modelu warstwy wierzchniej stali modyfikowanej w warunkach tarcia mieszanego przez środek smarowy

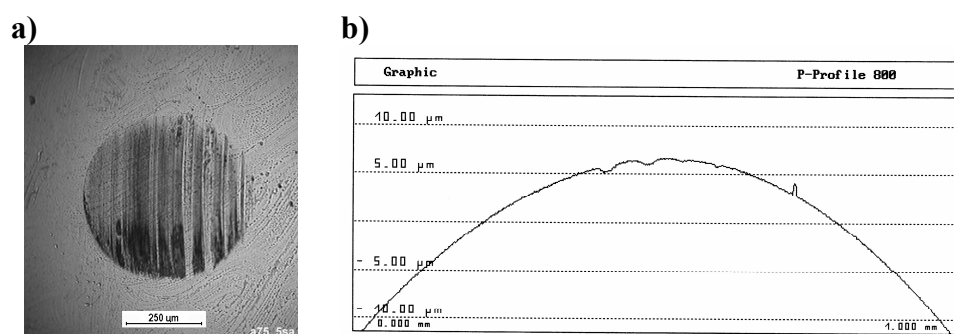
W modelu tym pod pojęciem **warstwy granicznej** rozumie się warstwę związków organicznych i nieorganicznych, będących pochodnymi składników środka smarowego, związanych fizycznie i chemicznie z warstwą wierzchnią elementu tarcia. Skład i grubość **warstwy granicznej** oraz **warstwy zmodyfikowanej chemicznie** uzależnione są od składu oleju oraz warunków tarcia.

6. TRIBOLOGICZNE MODELE WARSTWY WIERZCHNIEJ SMAROWANYCH ELEMENTÓW STALOWYCH

W wyniku przeprowadzonych badań tribologicznych za pomocą zmodyfikowanego aparatu czterokulowego stwierdzono, że brak jest prostej korelacji pomiędzy zawartością dodatków uszlachetniających w oleju a trwałością filmu smarowego (charakteryzowaną wartością parametru P_t) oraz odpornością warstwy wierzchniej na zacieranie (charakteryzowaną wartością parametru p_{oz}). Zwiększanie trwałości filmu smarowego (wartości P_t) jest korzystne dla węzła. Powszechnie przyjmuje się, że skutkiem tego jest również zwiększenie odporności na zacieranie (stąd znormalizowane – błędne zdaniem autorki – określenie obciążenia P_t jako obciążenie zacierające). Przeprowadzone badania wykazały, że zwiększanie stężenia niektórych dodatków wprawdzie korzystnie zwiększa wartość P_t , może jednak niekorzystnie obniżyć odporność warstwy wierzchniej w warunkach zacierania (i na zużywanie [158]). Możliwa jest także odmienna sytuacja – wzrostowi odporności warstwy wierzchniej na zacieranie (wraz ze wzrostem zawartości dodatku w oleju) towarzyszy spadek trwałości filmu smarowego. Dla niektórych dodatków, w pewnych zakresach stężeń, wraz ze wzrostem ich ilości może wystąpić spadek zarówno wartości P_t , jak i p_{oz} . Wskazuje to, że **bez ustalenia czynników decydujących zarówno o trwałości filmu smarowego, jak i odporności warstwy wierzchniej na zacieranie, uzyskanie korzystnej dla węzła sytuacji, gdy ze wzrostem stężenia dodatku rośnie wartość P_t i p_{oz} , może być tylko dziełem przypadku**. Tym bardziej, że stwierdzono, iż oleje o zbliżonych trwałościach filmu smarowego mogą charakteryzować się zróżnicowaną zdolnością do tworzenia odpornych na zacieranie warstw wierzchnich, i na odwrót: oleje dające zbliżone wartości p_{oz} mogą dawać zróżnicowane wartości P_t .

Ponieważ warunki prowadzenia testów tribologicznych w każdym przypadku były jednakowe, prawdopodobnie opisane różnice związane są przede wszystkim z oddziaływaniem środków smarowych z warstwą wierzchnią stali. Analiza instrumentalna śladów tarcia po przeprowadzonych testach dała jedynie informację o warstwie wierzchniej, której skład ukształtował się w czasie całego testu badawczego. Aby wyjaśnić przyczyny powyżej opisanego zróżnicowania oddziaływania środków smarowych, przeprowadzono testy tribologiczne, przerywając bieg badawczy przy określonym obciążeniu (niższym o 400 N od P_t , równym P_t i wyższym o 400 N od P_t). Warstwę wierzchnią utworzonych śladów tarcia poddano analizie.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że składniki oleju smarowego oraz produkty jego przemian reagują z warstwą wierzchnią stali jeszcze przed osiągnięciem obciążenia zacierającego. W śladach tarcia powstałych w strefie styku przed przerwaniem filmu smarowego, czyli przed osiągnięciem P_t – rys. 6.1a, stwierdzono obecność związków organicznych. Analiza profilograficzna powierzchni tych śladów wykazała obecność pojedynczych rys zużycia – rys. 6.1b. Świadczy to o tym, że współpracujące elementy były rozdzielone warstwą filmu smarowego i do kontaktów występów nierówności dochodziło sporadycznie.



Rysunek 6.1. Ślad tarcia powstały przed przerwaniem filmu smarowego na kulce smarowanej olejem zawierającym 7,5% D2: a) obraz mikroskopowy, b) powiększenie pojedynczego profilu powierzchni śladu tarcia

Analiza warstwy wierzchniej śladu w podczerwieni wykazała, że znajdują się na niej związki tlenoorganiczne, będące pochodnymi przemian węglowodorów. Z kolei za pomocą analizy SEM/EDS stwierdzono obecność pierwiastków pochodzących od dodatku. Powstały ślad jest więc warstewką produktów reakcji środka smarowego i warstwy wierzchniej stali. Tak więc składniki oleju reagują ze stalą w strefie tarcia jeszcze przed osiągnięciem obciążenia równego P_t . Prawdopodobnie przemiany składników oleju w warunkach tarcia spowodowane są wysokim ciśnieniem i temperaturą środka smarowego, znajdującego się pomiędzy współpracującymi elementami. „Sprasowany” olej charakteryzuje się bardzo dużą lepkością. W takich warunkach siły ścinające mogą prowadzić do pęknięcia łańcuchów węglowodorów i tworzenia rodników, które inicjują szereg reakcji tribochemicznych, w tym utlenianie węglowodorów i przemiany dodatków uszlachetniających.

Wzrost obciążenia oraz spadek lepkości smaru na skutek grzania się oleju prowadzą do zwiększenia liczby kontaktów mikronierówności pomiędzy współpracującymi elementami i do przerywania filmu smarowego. W tych warunkach reakcje

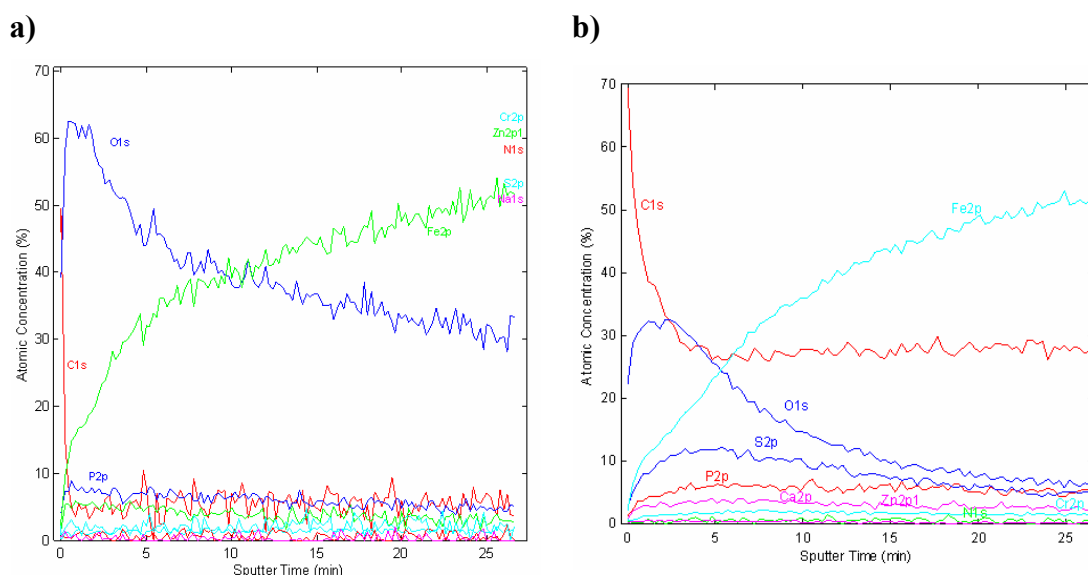
tribochemiczne generowane są także przez zjawiska towarzyszące bezpośredniemu kontaktowi współpracujących elementów stalowych (ciepło, emisja elektronów, mikroplazma, zjawiska triboelektryczne). Związki organiczne ulegają przekształceniom w związki nieorganiczne, co przejawia się między innymi brakiem w warstwie wierzchniej śladu, utworzonego przy obciążeniu powodującym przerwanie filmu smarowego, sygnałów pochodzących od związków organicznych (analiza IR) i wzrostem udziału węgla odłożonego w śladzie (analiza SEM/EDS).

Dalszy wzrost obciążenia powoduje intensywne zużywanie warstwy wierzchniej oraz wzrost dynamiki reakcji dodatków smarnościowych ze stalą (wzrost w śladzie tarcia ilości pierwiastków pochodzących od dodatków, stwierdzony za pomocą analizy SEM/EDS). W przypadku dodatków (np. D2) słabiej chroniących węzeł w warunkach zacierania (stosunkowo niskie wartości p_{oz}) ten wzrost dynamiki jest wolniejszy. Przejawia się to między innymi dużymi wartościami momentu tarcia po przerwaniu filmu smarowego, dłuższym przedziałem czasowym potrzebnym do obniżenia się momentu tarcia na skutek wzrostu powierzchni bezpośredniego kontaktu, oraz brakiem pierwiastków pochodzących od dodatku w warstwie wierzchniej śladu powstałego przy obciążeniu wyższym o 400 N od P_t . Kompozycje smarowe dodatków dobrze chroniących węzeł (np. D3) charakteryzują się niższymi wartościami momentu tarcia po przerwaniu filmu smarowego, a w śladach tarcia utworzonych po przerwaniu filmu smarowego pojawiają się pierwiastki pochodzące od dodatku.

W celu stwierdzenia, w jakiej postaci pierwiastki pochodzące od oleju znajdują się w warstewce powierzchniowej, oraz czy dyfundują one w głąb warstwy wierzchniej, przeprowadzono analizę elementów węzła za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS). Analizie tej poddano ślady tarcia powstałe na kulkach smarowanych olejem zawierającym 3% dodatku D2 w warunkach tarcia mieszanego oraz w warunkach zacierania. Podczas testów tribologicznych z liniowym przyrostem obciążenia wymuszenia, jakim poddawany jest węzeł tarcia, są duże i następują w krótkim czasie (18 s). W takich warunkach prawdopodobieństwo ustalenia się stanu równowagi pomiędzy niszczeniem i odtwarzaniem się warstw chroniących węzeł jest mniejsze (testy prowadzone w warunkach tarcia mieszanego trwały 3600 s).

W wyniku analizy XPS stwierdzono, że na warstewce powierzchniowej stali znajduje się warstwa związków organicznych i nieorganicznych. Związki te są pro-

duktami przemian dodatku i węglowodorów oraz stali, powstałymi w wyniku tarcia. Stwierdzono, że warstwa wierzchnia modyfikowana jest także w głąb, przy czym w głębszych warstwach znajdują się proste związki nieorganiczne. Ich rodzaj oraz udział w warstwie wierzchniej uzależniony jest od warunków testu. Przykładowo – w przypadku śladu po testach w warunkach tarcia mieszanego związkami dominującymi w warstwie wierzchniej są nieorganiczne związki tlenu, zaś w warunkach zacierania – nieorganiczne związki węgla – **rys. 6.2**. Mimo krótkiego czasu testu, zacieranie powoduje głębszą modyfikację warstwy wierzchniej pierwiastkami pochodzącymi z dodatku. Prawdopodobnie wysokie naciski i temperatura panujące w strefie styku podczas zacierania powodują uplastycznianie, a nawet topienie się warstewki stali, co prowadzi do mieszania się materiałów.



Rysunek 6.2. Profile zmian zawartości pierwiastków zarejestrowane (energia 2 keV) w głąb warstwy wierzchniej śladów tarcia, powstałych na kulkach: a) w warunkach smarowania mieszanego, b) w warunkach zacierania, w obecności oleju mineralnego zawierającego 3% dodatku D2

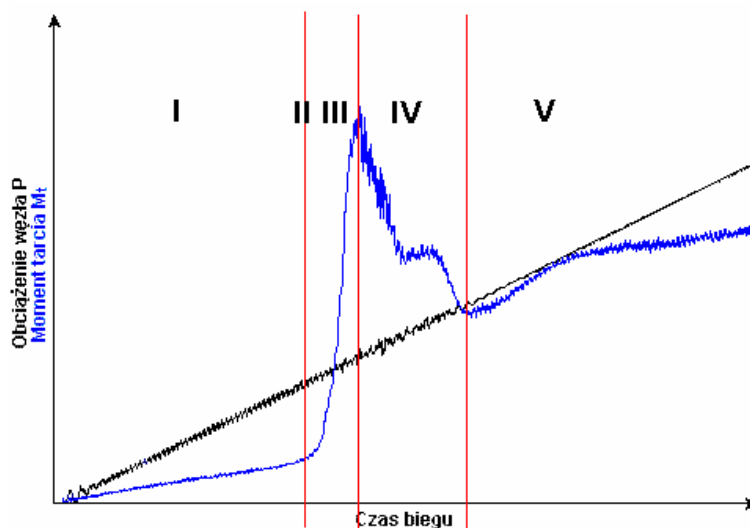
Modele przemian warstwy wierzchniej

zaproponowane na podstawie badań własnych

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych oddziaływania środków smarowych z warstwą wierzchnią stali w warunkach tarcia (testów tribologicznych w warunkach zacierania oraz testów przerywanych przy określonym obciążeniu, przebiegu zmian momentu tarcia a także analizy warstwy wierzchniej powstałych śladów za pomocą technik: IR, SEM/EDS, XPS oraz profilografii) zaproponowano podział

przebiegu zmian momentu tarcia na obszary, którym odpowiadają różne przemiany, zachodzące w strefie styku pod wpływem rosnących wymuszeń (rys. 6.3).

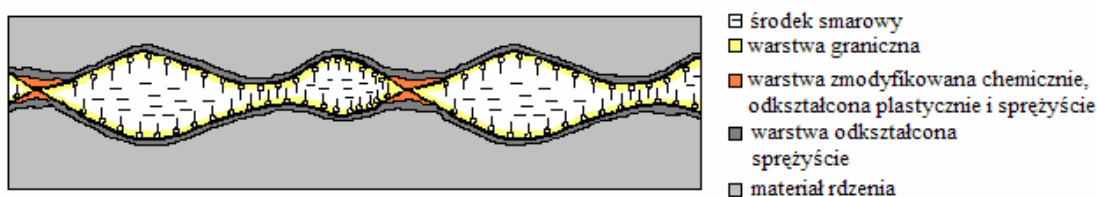
W **obszarze I**, przy ciągłym wzroście obciążenia, smarowanie zmienia się od hydrodynamicznego (elastohydrodynamicznego) do granicznego (rys. 6.3). W początkowej fazie współpracujące elementy rozdzielone są olejem. Wzrost obciążeń powoduje odkształcenia sprężyste elementów roboczych i wzrost lepkości oleju, co prowadzi do zrywania wiązań chemicznych, generowania rodników i zapoczątkowania, pomimo braku bezpośredniego kontaktu elementów trących, przemian tribochemicznych oleju z warstwą wierzchnią stali. **Problem ten, bardzo istotny w dalszym przebiegu procesu tarcia, nie jest dostrzegany w literaturze przedmiotu.** Wyniki analiz przeprowadzonych za pomocą technik IR, SEM/EDS i profilografii powierzchni śladów tarcia utworzonych na współpracujących elementach, przy obciążeniu niższym od P_t , prowadzą do wniosku, że na całej strefie tarcia kształtuje się warstwa graniczna. Składają się na nią produkty organiczne przemian stali i węglowodorów, jak i produkty nieorganiczne, będące pochodnymi dodatków smarowniczych.



Rysunek 6.3. Podział przebiegu zmian momentu tarcia testowego wężła tarcia w funkcji czasu biegu i obciążenia

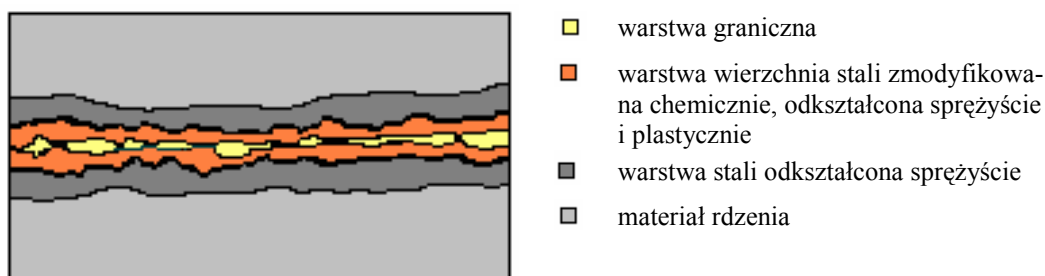
Przy wyższych obciążeniach dochodzi do sporadycznych kontaktów mikronierówności warstwy wierzchniej. Generowane w wyniku tego zjawiska tribochemiczne (ciepło, triboemisja itp.) intensyfikują przemiany składników oleju i ich reakcje ze stalą. Zaczynają się procesy **modyfikacji chemicznej warstwy wierzchniej**. Wskazują na to analizy warstwy wierzchniej śladów powstałych w kolejnych etapach.

Proponowany, własny model warstwy wierzchniej w warunkach smarowania mieszanego zaprezentowano na **rys. 6.4**.



Rysunek 6.4. Model warstwy wierzchniej stali w warunkach smarowania mieszanego

Gdy obciążenie przekroczy wytrzymałość filmu smarowego (okolice **punktu II** na **rys. 6.3**), następuje lawinowy wzrost liczby szczepień adhezyjnych i zjawiska ze skali mikro (chropowatości powierzchni) rozprzestrzeniają się do skali makro – **rys. 6.5**. Rozpoczyna się proces zacierania i rozkład związków organicznych. Wysokie temperatury przyspieszają przemiany dodatków i ich reakcje z warstwą wierzchnią stali. Współpracujące elementy chronione są głównie przez nieorganiczne związki tlenu i węgla oraz ciekłą warstewkę pochodnych dodatków smarnościovych.

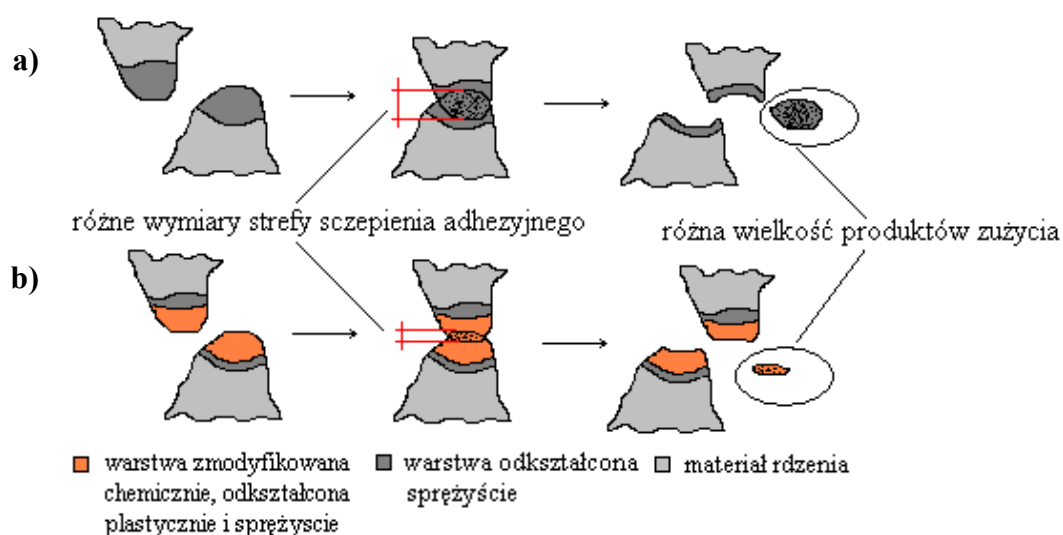


Rysunek 6.5. Model warstwy wierzchniej stali przy obciążeniu powodującym przerwanie filmu smarowego

Zwiększenie intensywności wymuszeń (nacisków, a przez to mocy tarcia $p \cdot v$ i temperatury) prowadzi do całkowitego rozkładu związków organicznych – **obszar III** (**rys. 6.3**). Przyspieszeniu ulegają reakcje przemian dodatków smarnościovych i stali. Warstwa zmodyfikowana chemicznie jest intensywnie niszczona i odnawiana. Intensyfikują się procesy zużycia.

Analiza śladów za pomocą SEM/EDS wykazała, że wzrost obciążenia powoduje wzrost ilości odkładających się w warstwie wierzchniej strefy styku pierwiastków pochodzących od dodatku, zaś analiza za pomocą XPS – że wyższe obciążenie sprzyja głębszej modyfikacji chemicznej warstwy wierzchniej. Tak więc, dalszemu wzrostowi wymuszeń towarzyszy zwiększona intensywność i głębokość modyfikacji

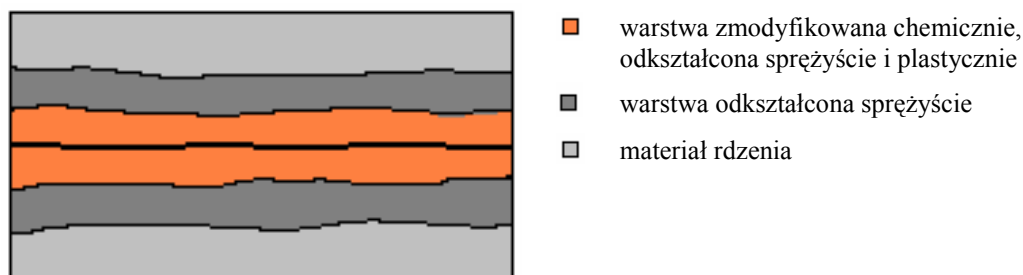
warstwy wierzchniej związkami nieorganicznymi pierwiastków wchodzących w skład oleju (np. O, S, Cl, P). Powoduje to zmianę właściwości mechanicznych materiału warstwy wierzchniej, w tym obniżenie granicznych naprężeń ścinających, co zmniejsza intensywność i obszar szepień i tym samym objętość wrywanych cząstek materiału elementów trących – **rys. 6.6**. Spada przez to intensywność zużycia oraz obniża się moment (współczynnik) tarcia – **obszar IV** (**rys. 6.3**).



Rysunek 6.6. Modele procesów destrukcji warstwy wierzchniej stali w wyniku szepień adhezyjnych występów nierówności: a) elementów stalowych (niezmodyfikowanych dodatkami smarnościowymi), b) elementów zmodyfikowanych chemicznie przez składniki oleju

Szerokość *obszaru IV*, a więc „przystosowywania” się materiału do warunków panujących w węźle, zależy między innymi od budowy chemicznej dodatków smarnościowych, zawartości w nich pierwiastków aktywnie reagujących z warstwą wierzchnią w warunkach tarcia, oraz stężenia dodatku w oleju. Przy niewystarczającej ilości dodatków i małej ich aktywności modyfikacja warstwy wierzchniej jest płytka. Warstewka zmodyfikowana chemicznie ulega szybkiemu zużyciu i rośnie ilość szepień adhezyjnych stal-stal, co ostatecznie prowadzi do dużego wzrostu temperatury i nawet topienia materiału. Wskazuje na to między innymi wygląd śladów tarcia (drobne wyrwy materiału, ślady płynięcia). Proces ten może rozwijać się lawinowo i w konsekwencji doprowadzić do unieruchomienia (zatarcia) węzła. W przypadku dodatków o dużej aktywności chemicznej i odpowiedniej ich ilości w oleju następuje intensywniejsza modyfikacja chemiczna warstwy wierzchniej (wskazuje na to analiza SEM/EDS warstwy wierzchniej śladów) i związana z tym zmiana właściwości mechanicznych materiału. System tribologiczny łagodnie prze-

chodzi w stan, charakterystyczny dla **obszaru V** (rys. 6.3), gdzie głęboka modyfikacja warstwy wierzchniej spowodowała znaczące obniżenie granicznych naprężeń ścinających – rys. 6.7. Świadczą o tym niższe wartości momentu tarcia w obszarze zacierania dla kompozycji, które lepiej chronią trące się elementy (np. zawierających wyższe stężenia dodatku D3 czy D6).



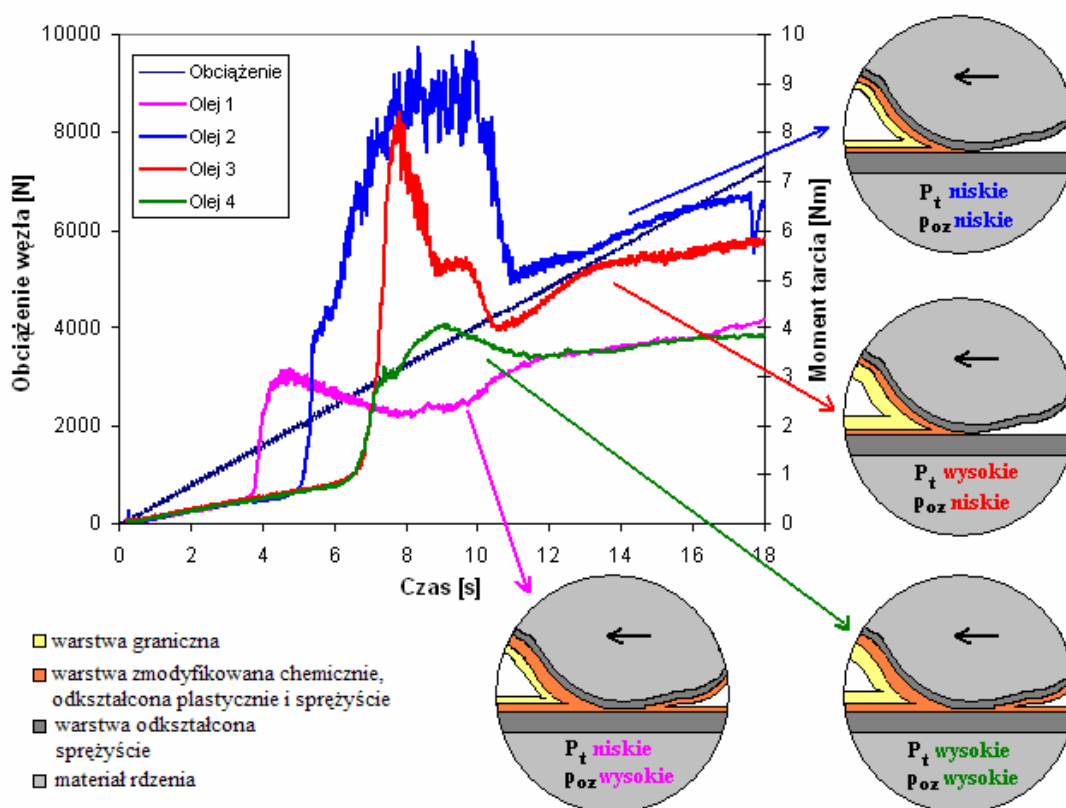
Rysunek 6.7. Model głęboko zmodyfikowanej warstwy wierzchniej stali w obszarze względnej równowagi pomiędzy niszczeniem i odbudową warstwy zmodyfikowanej chemicznie

Procesy tworzenia, niszczenia i odbudowy warstwy granicznej i zmodyfikowanej chemicznie warstwy wierzchniej decydują o uzyskiwanych podczas testów tribologicznych wartościach parametrów P_t i p_{oz} . Na podstawie przeprowadzonych badań tribologicznych oraz analiz instrumentalnych śladów tarcia **zaproponowano modele warstw wierzchnich, zmodyfikowanych w czasie tarcia** olejami charakteryzującymi się różnymi wartościami rozpatrywanych parametrów P_t i p_{oz} . Graficzną prezentację tych modeli zamieszczono na rys. 6.8. Przedstawiono na nim przebiegi zmian momentu tarcia w funkcji obciążenia dla przebadanych przez autorkę czterech olejów o różnych właściwościach tribologicznych.

Węzeł smarowany **olejem 1** charakteryzuje się niską wartością P_t i dużą p_{oz} . Na podstawie dokonanych badań i analiz można stwierdzić, że utworzona przez produkty przemian tribochemicznych oleju warstwa graniczna wykazuje małą trwałość, ale dodatek smarnościowy jest aktywny i chemicznie zmodyfikowana warstwa wierzchnia jest na tyle gruba, lub intensywność jej odtwarzania na tyle duża, że dobrze chroni węzeł przed zatarciem.

Węzeł smarowany **olejem 2** wykazuje niską wartość zarówno P_t , jak i p_{oz} . W tym przypadku warstwa graniczna, podobnie jak w przypadku **oleju 1**, charakteryzuje się niską trwałością. Po jej przerwaniu stosunkowo szybko dochodzi do bezpośredniego kontaktu stal-stal (nagły wzrost i duża wartość momentu tarcia świadczy

o intensywnym zacieraniu), gdyż warstwa zmodyfikowana chemicznie jest cienka lub intensywność jej odtwarzania mała i słabo chroni współpracujące elementy.



Rysunek 6.8. Modele warstwy wierzchniej stali dla olejów charakteryzujących się różnymi wartościami parametrów P_t i p_{oz}

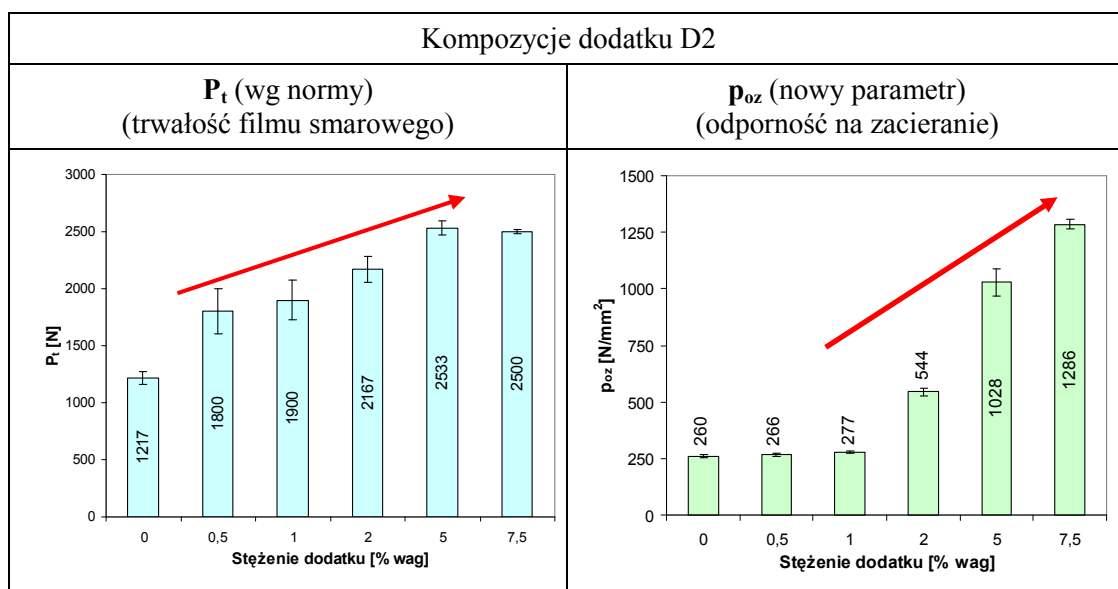
Węzeł smarowany **olejem 3** charakteryzuje się wysoką wartością P_t , ale niską p_{oz} . Warstwa graniczna utworzona w strefie tarcia na współpracujących elementach wykazuje dużą trwałość, lecz podobnie jak to ma miejsce w przypadku **oleju 2**, po jej przerwaniu szybko następuje wzrost liczby szczepień adhezyjnych stal-stal. Prowadzi to do intensywnego zacierania, ponieważ dodatek jest mało aktywny i tym samym zmodyfikowana warstwa wierzchnia szybko ulega zniszczeniu.

Węzeł smarowany **olejem 4** wykazuje wysokie wartości zarówno P_t , jak i p_{oz} . Warstwa graniczna jest trwała, a dodatek na tyle aktywny, że głęboko modyfikuje warstwę wierzchnią.

Na podstawie dotychczas obowiązujących opisów normatywnych, zalecających wyznaczenie momentu przerwania filmu smarowego (określanego parametrem P_t) najlepszym olejem, oprócz oleju 4, byłby olej 3, który wykazuje słabe oddziaływania przeciwzatarciowe.

Wykorzystanie nowej metody badania środków smarowych w warunkach zacierania z zastosowaniem aparatu czterokulowego z liniowym przyrostem obciążenia, umożliwia w jednym cyklu, dla tych samych próbek (co nie jest możliwe wg metod standardowych) określanie parametrów P_t i p_{oz} , charakteryzujących odpowiednio trwałość filmu smarowego i odporność zmodyfikowanej chemicznie warstwy wierzchniej na zacieranie. Wartości tych parametrów, rejestrowane w czasie testu zmiany momentu tarcia, oraz przeprowadzone analizy warstwy wierzchniej (FTIRM, SEM/EDS, XPS) umożliwiły zidentyfikowanie mechanizmów interakcji elementów testowego systemu tribologicznego, które opisano modelami przedstawionymi na rys. 6.8.

Bazując na wynikach przeprowadzonych badań, w tym na opisie (modelach) warstwy wierzchniej, modyfikowanej na skutek procesów tarcia, stwierdzono, że za pomocą zmodyfikowanego aparatu czterokulowego możliwy jest taki dobór dodatków smarnościowych, których wzrost stężenia w oleju bazowym sprzyja zwiększeniu wartości zarówno parametru P_t , jak i p_{oz} . Spośród badanych przez autorkę kompozycji efekt taki można uzyskać w przypadku dodatku D2 (rys. 6.9) oraz D7.



Rysunek 6.9. Wartości P_t i p_{oz} kompozycji zawierających dodatek D2

Należy zaznaczyć, że dotychczas uzyskanie takiego efektu, by wraz ze wzrostem stężenia dodatku zwiększała się trwałość zarówno filmu smarowego jak i odporność warstwy wierzchniej na zacieranie, mogło być dziełem przypadku.

7. WNIOSKI KOŃCOWE

Za ochronę wężła w warunkach tarcia odpowiada zarówno film smarowy, rozdzielający współpracujące elementy, jak i zmodyfikowana z udziałem środka smarowego warstwa wierzchnia. Dlatego, by ocenić skuteczność działania smaru, należy badać trwałość filmu smarowego i odporność warstwy wierzchniej na zacieranie.

Dotychczas, jeżeli już bada się obie te właściwości, to jest to robione w testach niezależnych i często z wykorzystaniem różnych urządzeń. Jest to, zdaniem autorki, błędne podejście, gdyż przy różnych warunkach testu nie można właściwie ocenić wpływu składu środka smarowego na parametry charakteryzujące te właściwości. Możliwość określania na podstawie jednego testu zarówno parametru charakteryzującego trwałość filmu smarowego, jak i parametru charakteryzującego trwałość warstwy wierzchniej w warunkach zacierania, stwarzają: opracowany w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytutem Badawczym w Radomiu aparat czterokulowy z liniowym przyrostem obciążenia wężła testowego oraz związana z nim metoda badania środków smarowych.

W wyniku zrealizowanych badań, opisanych w niniejszej rozprawie stwierdzono, że:

- modyfikacja warstwy wierzchniej przez składniki środka smarowego rozpoczyna się jeszcze przed przerwaniem ciągłości warstwy smarowej, co dodatkowo potwierdza celowość badania parametrów charakteryzujących te właściwości w jednym cyklu badawczym;
- dobór lub modyfikowanie składu środków smarowych w celu zwiększenia trwałości warstwy smarowej może spowodować pogorszenie odporności węzłów tarcia na zacieranie, i na odwrót.

Wykazano w ten sposób, że dokonywany dotychczas dobór środków smarowych tylko w oparciu o wyznaczanie parametru P_t , wbrew sugerowanej jego normatywnej nazwie „obciążenie zacierające”, nie gwarantuje uzyskania warunków smarowania zabezpieczających węzeł tarcia przed zacieraniem. Natomiast uzyskanie sytuacji, w której optymalizowanie składu środków smarowych w celu zwiększenia trwałości warstwy smarowej, powoduje jednocześnie zwiększenie trwałości warstwy wierzchniej na zacieranie, możliwe było tylko na drodze przypadku.

Dlatego stosowanie tylko parametru P_t jako kryterium właściwości przeciwzatarciowych smarów jest, zdaniem autorki, błędne;

- możliwa jest poprawa właściwości tribologicznych węzłów tarcia przez dobór takich środków smarowych, które umożliwiają zwiększenie zarówno trwałości warstwy smarowej, jak i odporności elementów tworzących węzeł tarcia na zacieranie.

Ostatnie stwierdzenie zostało dokonane na podstawie zrealizowanych badań tribologicznych z wykorzystaniem unikatowej wersji aparatury tribologicznej, gruntownych, instrumentalnych analiz materiałowych oraz zbudowanych na tej podstawie modeli warstwy wierzchniej w kolejnych fazach tarcia. Tym samym udowodniono tezę pracy, według której *możliwy jest racjonalny dobór środków smarowych do stalowych węzłów tarcia przez ocenę trwałości tworzonej przez nie warstwy smarowej oraz trwałości zmodyfikowanej przez te smary warstwy wierzchniej, dokonywaną na podstawie przebiegu oporów tarcia w jednym cyklu badawczym, przy narastającym obciążeniu węzła tarcia z elementami testowymi tworzącymi styk skoncentrowany.*

Potwierdzono przydatność do tego zmodyfikowanej (w Zakładzie Tribologii ITeE-PIB w Radomiu) wersji, powszechnie stosowanego w technice, aparatu cztero-kulowego, umożliwiającego wyznaczanie na podstawie jednego testu wartości P_t , określającej obciążenie, przy którym następuje przerwanie filmu smarowego, oraz wartości p_{oz} , która określa intensywność destrukcji materiału warstwy wierzchniej elementu stalowego w warunkach zacierania. Uzyskane wyniki badań tribologicznych, kompleksowych analiz materiałowych oraz - potwierdzające tezę pracy - zbudowane modele warstwy wierzchniej, uwzględniające jej interakcję ze środkiem smarowym w zależności od mocy tarcia, umożliwiły osiągnięcie celu pracy, którym był sposób oceny wpływu składu środka smarowego na skuteczność smarowania wysokoobciążonych, stalowych węzłów tarcia.

Opisane w rozprawie badania i ich wyniki skłaniają do podjęcia dalszych prac. Celowe jest przeprowadzenie analogicznych badań w odniesieniu do innych tarcio-wych skojarzeń materiałowych, np. ceramiki, a zwłaszcza w odniesieniu do coraz powszechniej stosowanych powłok PVD/CVD (najczęściej azotkowych i węglowych) i powiązaniu właściwości stosowanych do nich środków smarowych z przemianami zachodzącymi w warstwie wierzchniej. Jest to o tyle uzasadnione, że do-

tychczas rozwijane były dodatki uszlachetniające do mediów smarujących elementy węzłów tarcia wykonanych ze stopów metalowych (głównie: stali, żeliwa, brązu) oraz, w dużo mniejszym stopniu, elementów polimerowych. Pomimo tego, że ok. 75% prac z obszaru inżynierii materiałowej, w odniesieniu do elementów maszyn, dotyczy technologii warstwy wierzchniej, w tym nakładania cienkich, mieszczących się w polu tolerancji wymiarowej powłok PVD/CVD, nie opracowano do nich skutecznych środków smarowych. Dobór olejów do takich skojarzeń dokonywany jest, spośród środków smarowych dotychczas istniejących, metodą randomizacji, przy wykorzystaniu zalecanych normatywnie, niepełnowartościowych (i nie zawsze właściwych dla danego materiału) sposobów badań.

8. LITERATURA

1. Praca zbiorowa (red. Chichinadze A.V.): Osnovy tribologii (trenie, iznos, smazka). Nauka i Tekhnika, Moskwa 1995.
2. Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali. WNT, Warszawa 1995.
3. Praca zbiorowa (red. Szczerek M., Wiśniewski M.): Tribologia i tribotechnika. Polskie Towarzystwo Tribologiczne, Instytut Technologii Eksploatacji, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich, Radom 2000.
4. Leksykon naukowo-techniczny z suplementem, P-Ż. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1989.
5. Burakowski T., Marczak R.: Eksploatacyjna warstwa wierzchnia i jej badanie. Zagadnienia Eksploatacji Maszyn 1995, 3 (103), 327-337.
6. Marczak R.: Zużycie tribologiczne jako mechanochemiczny proces niszczenia metali. Ochrona przed korozją (Wydanie specjalne) 1999, XLII, 496-503.
7. Marczak R.: Badania tribologicznych właściwości materiałów łożyskowych. Informator WITPiS Nr 21/77, Sulejówek 1977.
8. Kaczmarek J., Wojciechowicz B.: Zmiany w strategii badań eksploatacyjnej warstwy wierzchniej. Tribologia 1995, 6, 629-652.
9. Piaskowski Z.: Powierzchniowa obróbka plastyczna warstwy wierzchniej o strukturze martezyntycznej. Tribologia 1995, 6, 745-758.
10. Lansdown A.R.: Lubrication and Lubricant Selection. A Practical Guide. Professional Engineering Publishing Limited, London and Bury St Edmunds, UK 2002
11. Kałdoński T.: Tribologia i płyny eksploatacyjne. Cz. I Wybrane problemy tribologii. Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 1995.
12. Hebda M., Wachal A.: Trybologia. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
13. Szczerek M.: Metodologiczne problemy systematyzacji eksperymentalnych badań tribologicznych. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 1997.
14. Praca zbiorowa (red. Bhushan B.): Modern Tribology Handbook. Vol. One Principles of Tribology. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington 2001.
15. Lorenzo-Martin C., Ajayi O.O, Singh D., Routbort J.L.: Evaluation of scuffing behavior of single-crystal ceramic materials. Wear 2007, vol. 263 (7-12), 872-877.
16. Nosal S.: Tribologiczne aspekty zacierania się węzłów ślizgowych. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998.
17. Szczerek M., Tuszyński W.: Badania tribologiczne. Zacieranie. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000.

18. Lawrowski Z.: Tribologia. Tarcie, zużywanie i smarowanie. PWN, Warszawa 1993.
19. Stachowiak G.W., Batchelor A. W.: Engineering tribology. Elsevier, London, New York, Tokyo, Amsterdam 1993.
20. Legutko S.: Studium podstaw adhezyjnego zużywania narzędzi skrawających. Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Poznań 1993.
21. Legutko S., Nosal S.: Kształtowanie technologicznej i eksploatacyjnej warstwy wierzchniej części maszyn. Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Poznań 2004.
22. Horng J.H., Lin J.F., Li K.Y.: Effect of surface roughness on steel roller scuffing. *Wear* 1995, 184, 203-212.
23. Begelinger A., de Gee A.W.J.: Failure of thin film lubrication – a detailed study of the lubricant film breakdown mechanism. *Wear* 1982, 77, 57-63.
24. Dizard S.: Wear transition of a lubricated sliding steel contact as a function of surface texture anisotropy and formation of boundary layers. *Wear* 2000, 237, 205-210.
25. Sadowski J.: Termodynamiczne aspekty procesów tribologicznych. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 1997.
26. Sadowski J.: Energetyczne aspekty zacierania. *Tribologia* 2001, 3, 395-402.
27. Tuszyński W.: Badanie przeciwzużyciowych oddziaływań środków smarowych (rozprawa doktorska). Wojskowy Instytut Techniki Panczernej i Samochodowej, Sulejówek 1999.
28. Zwierzycki W.: Prognozowanie niezawodności zużywających się elementów maszyn. Instytut Technologii Eksploatacji, Radom 1998.
29. Michalczewski R.: Badania tribologiczne elementów z powłokami przeciwzużyciowymi, tworzących smarowany styk skoncentrowany (rozprawa doktorska). Wydział Mechaniczny Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
30. Jacobson S., Hogmark S.: Surface Modifications in Tribological Contacts. Materiały konferencyjne: Joint European Conference on Tribology and Final Conference of COST 532 ECOTRIB 2007, 12-15 June 2007, Ljubljana Slovenia, 599-612.
31. Burakowski T.: Tribologia i inżynieria powierzchni. *Tribologia* 1999, 6, 741-755.
32. Kuksenova L.I.: Samoorganizacja struktury pri poverkhnocnykh mikroob'emoj pri trenii v uslovijakh prjamogo fizyko-khimicheskogo vozdejstvija sredy. Materiały konf. XX Jesiennej Szkoły Tribologicznej, Spała, wrzesień 1995, 137-148.
33. Hsu S.M., Shen M.C., Klaus E.E., Cheng H.S., Lacey P.I.: Mechanochemical model: reaction temperatures in a concentrated contact. *Wear* 1994, 175, 209-218.
34. Jeong S., Shin Y., Kim H., Song S., Lee Y.: A study on scuffing and transition of friction and wear of TiN film using ultrasonic backward radiation. *Wear* 2007, vol. 263 (7-12), 1386-1389.

35. Suh A., Patel J., Polycarpou A., Corry T.: Scuffing of cast iron and Al390-T6 materials used in compressor applications. *Wear* 2006, vol. 260 (7-8), 735-744.
36. Guzik J.: Metoda wyznaczania charakterystyk tribologicznych olejów przedkładniowych. *Tribologia* 1992, 5, 120-123.
37. Marczak R.: Niskotarciowe dodatki do oleju a eksploatacyjna warstwa wierzchnia. *Tribologia* 1998, 2, 131-147.
38. So H., Lin Y.C.: The theory of antiwear for ZDDP at elevated temperature in boundary lubrication condition. *Wear* 1994, 177, 105-115.
39. Piekoszewski W., Wiśniewski M.: Identyfikacja rodzaju tarcia w smarowanym styku skoncentrowanym. *Tribologia* 1997, 5-6, 833-840.
40. Marczak R.: Identyfikowanie stanu procesu tribologicznego na podstawie analizy jego emisji akustycznej. *Tribologia* 2002, 2, 437-445.
41. Górská K.: Właściwości smarne i przeciwzużyciowe. Część 3 –Maszyny do badania zjawisk w strefie tarcia. *Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji* 1996, 27, 22-26.
42. PN-76/C-04147. Badanie własności smarnych olejów i smarów.
43. Boruta J., Wachal A.: Ocena właściwości smarnych olejów. *Technika smarownicza. Trybologia* 1979, 3, 81-88.
44. Wachal A.: Zjawiska fizyko-chemiczne w aparacie czterokulowym. Materiały konferencyjne: XXI Jesienna Szkoła Tribologiczna, Smarowanie Węzłów Tarcia Maszyn i Urządzeń. Współczesne Tendencje rozwoju Teorii i Badań. Łódź – Arturówek, 9-12 września 1996.
45. Wachal A.: Analysis of boundary layer estimating criteria in lubricating oils investigations. *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn* 1983, 3 (55), 325-332.
46. Piekoszewski W., Szczerek M., Tuszyński W.: A Method for Testing Lubricants under Conditions of Scuffing. Part II. The Anti-Seizure Action of Lubricating Oils. *Tribotest journal* 2002, 9-1, September, 35-48.
47. Kajdas C., Majzner M.: Effectiveness of Selected CHO Compounds as Antiwear Additives to White Mineral Oil. *Tribology Transactions* 2005, vol. 48 (1), 93-99.
48. Boruta J., Wachal A.: Analiza warunków pracy olejów przy tarciu ślizgowym. *Technika Smarownicza. Trybologia* 1978, 3, 77-82.
49. Pytko S., Szczerek M., Tuszyński W.: Ocena metod badań wykonywanych za pomocą aparatu czterokulowego. *Tribologia* 2001, 4, 711-724.
50. Zwierzycki W.: Oleje smarowe. Dobór i użytkowanie. *Rafineria Nafty GLIMAR - Instytut Technologii Eksploatacji, Gorlice - Radom* 1998.
51. Zwierzycki W.: Oleje i smary przemysłowe. *Rafineria Nafty GLIMAR - Instytut Technologii Eksploatacji, Gorlice - Radom* 1999.
52. Zwierzycki W.: Oleje paliwa i smary dla motoryzacji i przemysłu. *Rafineria Nafty GLIMAR - Instytut Technologii Eksploatacji, Gorlice - Radom* 2001.
53. www.tribolgy-abc.com/abc/IMAGE/stribeck.gif (październik 2004).

54. Włostowska E. (oprac.): Samochodowe oleje przekładniowe. Część 1. Paliw, Oleje i Smary w Eksploatacji, 20, 1995, 22-26.
55. Guangteng G., Spikes H.A.: Boundary Film Formation by Lubricant Base Fluids. Tribology Transaction 1996, 39 (2), 448-454.
56. Spikes H.A., Olver A.V.: Basics of Mixed Lubrication. Materiały konferencyjne: 13th International Colloquium Tribology, Esslingen 2002, 19-29.
57. Płaza S., Margielewski L., Celichowski G.: Wstęp do tribologii i tribochemia. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2005.
58. Allen C.M., Drauglis E.: Boundary Layer Lubrication: Monolayer or Multilayer. Wear 1969, 14, 363-384.
59. Wachal A.: Analysis of boundary layer estimating criteria in lubricating oils investigations. Zagadnienia Eksploatacji Maszyn 1983, 3, 325-332.
60. Konchits V.V., Myshkin N.K.: Organic Deposits on Friction Surface and Their Role in Boundary Lubrication. Materiały konferencyjne: 13th International Colloquium Tribology, Esslingen 2002, 1259-1268.
61. Hardy W.B.: Collected Works. Cambridge University Press, Cambridge 1936.
62. Bowden F.P., Tabor D.: The friction and lubrication of solids. Oxford University Press, London 1964.
63. Johansson E. and others: Surface Analysis of Lubricated Sliding Metal Contacts. Part II - Formation and Failure of Tribochemical Films During Boundary Lubrication. Finnish Journal of Tribology 1997, 16, 26-38.
64. Pytko S.: Podstawy tribologii i techniki smarowniczej. Wydawnictwo AGH, Kraków 1989.
65. Liston T.V.: Engine lubricant additives, what they are and how they function. Lubrication Engineering 1992, vol. 48 (5), 389-397.
66. Świerkot H.: Dodatki uszlachetniające do olejów silnikowych, ich funkcja i mechanizm działania. Detergenty i dyspergatory. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji 1996,25, 8-12.
67. Świerkot H.: Dodatki uszlachetniające do olejów silnikowych, ich funkcja i mechanizm działania. Inhibitory. Paliwa, oleje i smary w eksploatacji 1996,26, 18-23.
68. Danilov A.M.: Novye prisadki k toplivam. Analiz publikacij za 1991-1996. Khimija i mekhologija topliv i masel 1998,1, 35-38.
69. Kajdas C., Majzner M.: Tribochemiczne przemiany kwasów tłuszczowych. Tribologia 2000,3, 375-390.
70. Kajdas C.: Importance of Anionic Reactive Intermediates for Lubricant Component Reactions with Friction Surfaces. Lubrication Science 1994, vol. 6, April, 203-228.
71. Kajdas C., Obadi M.: Wear behaviour and tribochemical reactions of low molecular alcohols under boundary lubrication of steel-on-aluminum system. Tribologia 1999,3, 273-287.

72. Nakayama K., Martin J.: Tribochemical reactions at and in the vicinity of a sliding contact. *Wear* 2006, 261, 235-240.
73. Ościk J.: *Adsorpcja*. PWN, Warszawa 1983.
74. Hebda M., Janecki J.: *Tarcie, smarowanie i zużycie części maszyn*. WNT, Warszawa 1972.
75. Anghel V., Bovington C., Spikes H.A.: Trick-Boundary-Film Formation by Friction Modifier Additives. *Lubrication Science* 1999, 11-4, 313-335.
76. Bujanovskij I.A.: Temperaturno-kineticheskij metod ocenki temperaturnykh predelov pabotosposobnosti smazochnykh materialov pri tjazhelykh rezhimakh granichnoj smazki. *Trenie i Iznos* 1993,1, 129-142.
77. Buyanovsky I.A., Matveevsky R.M.: Temperature kinetic method for the determination of oil transition temperatures under boundary lubrication conditions. *Tribology International* 1991, vol. 24 (1), 17-19.
78. Matveevsky R.M., Buyanovsky I.A.: Principal characteristics of boundary lubrication. *ASLE Transactions* 1987, vol. 30 (4), 526-530.
79. Kawamura M.: The correlation of antiwear properties with the chemical reactivity of zinc dialkyldithiophosphates. *Wear* 1982, vol. 77, 287-294.
80. Cann P., Spikes H.A., Cameron A.: Thick Film Formation by Zinc Dialkyldithiophosphates. *ASLE Transactions* 1983, vol. 26 (1), 48-52.
81. Jahanmir S.: Wear Reduction and Surface Layer Formation by ZDDP Additive. *Journal of Tribology* 1987, vol. 109, 577-586.
82. Born M., Hipeaux J.C., Marchand P., Parc G.: The Relationship between Chemical Structure and Effectiveness of Some Metallic Dialkyl- and Diaryl-dithiophosphates in Different Lubricated Mechanisms. *Lubrication Science* 1992, vol. 4, January, 93-116.
83. Khorramian B.A., Iyer G.R., Kodali S., Natarajan P., Tupil R.: Review of antiwear additives for crankcase oils. *Wear* 1993, vol. 169, 87-95.
84. Gonsel S., Spikes H.A.: In-Situ Measurement of ZDDP Films in Concentrated Contacts. *Tribology Transactions* 1993, vol. 36, 276-282.
85. Płaza S.: Reakcje tribochemiczne powierzchni tarcia. *Tribologia* 1995, 4, 335-349.
86. Matuszewska A., Grądkowski M.: Wpływ temperatury węzła tarcia na przeciwwzyciowe działanie dodatków smarnych. *Tribologia* 2002, 5, 1469-1477.
87. Płaza S., Kajdas C.: Tribochemical reactions of zinc diisobutyldithiophosphate in ester-mineral oil solution under boundary conditions. *Wear* 1994, vol. 176, 1-8.
88. Han D., Masuko M.: Comparison of Antiwear Additive Response Among Several Base Oils of Different Polarities. *Tribology Transactions* 1999, vol. 42, 902-906.
89. Wan Y., Xue Q.: Friction and wear characteristics of P-containing antiwear and extreme pressure additives in the sliding of steel against aluminium alloy. *Wear* 1995, vol. 188, 27-32.

90. Helmetag K.: Lubrication Formulation: Developing a Simple Model. *Tribology & Lubrication Technology*, January 2004, 20-24.
91. Żmudzińska-Żurek B., Chmura M.: Dodatki siarkowe w cieczech chłodząco-smarujących. *Nafta - Gaz* 1993, 2, 41-46.
92. Forbes E.S.: The Load-Carrying Action of Organo-Sulphur Compounds – A Review. *Wear* 1970, vol. 15, 87-96.
93. Forbes E.S., Reid A.J.: Liquid Phase Adsorption / Reaction Studies of Organo-Sulfur Compounds and Their Load-Carrying Mechanism. *ASLE Transactions* 1973, vol. 16, 50-60.
94. Płaza S.: Some chemical reactions of organic disulfides in boundary lubrication. *ASLE Transactions* 1987, vol. 30, 493-500.
95. Płaza S., Mazurkiewicz B., Gruziński R.: Thermal decomposition of dibenzyl disulphide and its load-carrying mechanism. *Wear* 1994, vol. 174, 209-216.
96. Płaza S., Gruziński R.: Homogenous and heterogenous thermal decomposition of diphenyl disulphide. *Wear* 1996, vol. **194**, 212-218.
97. Płaza S., Comellas L.R., Starczewski L.: Tribochemical reactions of dibenzyl and diphenyl disulphides in boundary lubrication. *Wear* 1997, vol. 205, 71-76.
98. Płaza S., Celichowski G., Margielewski L., Leśniak S.: Flash thermolysis of dibenzyl and diphenyl disulphides. *Wear* 2000, vol. 237, 295-299.
99. Pavelko G.F.: Tribokhimicheskoe vzaimodejstvie tiolov, organicheskikh sul'fidov i disul'fidov s zhelezom. *Trienie i Iznoc* 1999, vol. 20 (4), 412-420.
100. Ma Y., Liu J., Zheng L.: The synergistic effect of oil additives sulphurized olefin with chemico-thermal treatment of steel. *Wear* 1994, vol. 176, 67-72.
101. Ma Y., Wu Y., Gu Z., Liu J.: Lubricating mechanism of sulfurized olefin on oxynitrided steel surface under boundary lubrication condition. *Wear* 1996, vol. 194, 174-177.
102. Sarin R., Tuli D.K., Verma A.S., Rai M.M., Bhatnagar A.K.: Additive-additive interactions: search for synergistic FM-EP-AW composition. *Wear* 1994, vol. 174, 93-102.
103. Xu X., Fu X.: Studies on the interaction among additives for gear oil. *Materiały konferencyjne: The First Asia International Conference on Tribology*. October 12-15, Pekin 1998, Chiny, 236-238.
104. Hu Y., Qi S., Liu W.: Synergistic effect between the additives containing organo-sulfur and chlorine compounds in the lubricating contact of aluminum-on-steel. *Materiały konferencyjne: The First Asia International Conference on Tribology*. October 12-15, Pekin 1998, Chiny, 228-231.
105. Kotvis P.V., Tysoe W.T.: Surface Chemistry of Chlorinated Hydrocarbon Lubricant Additives - Part I: Extreme Pressure Tribology. *Tribology Transactions* 1998, vol. 41 (1), 117-123.
106. Blunt T.J., Kotvis P.V., Tysoe W.T.: Surface Chemistry of Chlorinated Hydrocarbon Lubricant Additives - Part II: Modeling the Tribological Interface. *Tribology Transactions* 1998, vol. 41 (1), 129-139.

107. Torrance A.A., Morgan J.E., Wan G.T.Y.: An additive's influence on the pitting and wear of ball bearing steel. *Wear* 1996, vol. 192, 66-73.
108. Matuszewska A., Gradkowski M.: Antiwear Action of Mineral Lubricants Modified by Conventional and Unconventional Additives. *Tribology Letters* 2007, vol. 27 (2), 177-180.
109. Kolář D., Libera M., Waligóra W.: Ocena wpływu dodatku smarnościowego (EP) do oleju przekładniowego na powierzchniową trwałość zmęczeniową elementów maszyn. *Tribologia* 2000, 3, 391-398.
110. Wang Y., Fernandez J.E., Cuervo D.G.: Rolling-contact fatigue lives of steel AISI 52100 balls with eight mineral and synthetic lubricants. *Wear* 1996, vol. 196, 110-119.
111. Townsend D. P., Zaretsky E. V.: Lubricant and Additive Effect on Spur Gear Fatigue Life. *Jurnal of Synthetic Lubrication* 1989, vol. 6 (2), 83-106.
112. Qiu Y., Roylance B.J.: The Effect of Lubricant Additives on Fretting Wear. *Lubrication Engineering* 1992, vol. 48 (10), 801-808.
113. Neyman A.: Korozja we frettingu. *Tribologia* 2000, nr 3, 509-518.
114. Inoue K., Watanabe H.: Interactions of Engine Oil Additives. *ASLE Transactions* 1983, vol. 26 (2), 189-199.
115. Kapur G.S., Chopra A., Sarpal A.S., Ramakumar S.S., Jain S.K.: Studies On Competitive Interactions and Blending Order of Engine Oil Additives by Variable Temperature ³¹P-NMR and IR Spectroscopy. *Tribology Transactions* 1999, vol. 42, 807-812.
116. Luo Y., Ran X., Xu N.: Studies on the combining properties of cuprous dialkyldithiophosphate with antioxidants and AW/EP additives. *Materiały konferencyjne: The First Asia International Conference on Tribology, October 12-15 1998, Pekin, China, 208-209.*
117. Dąbrowski J.R., Meyer K.: Zjawiska synergizmu i antagonizmu składników smarów podczas tarcia. *Tribologia* 1994, 3, 206-210.
118. Spikes H.A., Cameron A.: Additive Interference in Dibenzyl Disulphide Extreme Pressure Lubrication. *ASLE Transactions* 1974, vol. 17, 283-289.
119. Nowa encyklopedia powszechna PWN, S-Z t.6, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
120. Burakowski T.: Badanie synergizmu wybranych technik inżynierii powierzchni. III Ogólnopolska Konferencja Naukowa – Inżynieria Powierzchni 2000, *Problemy Eksploatacji* 2000, 2, 55-66.
121. Burakowski T.: Rozważania o synergizmie w inżynierii powierzchni. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2004.
122. Tybel A.: Współczynnik synergizmu jako miara zmian eksploatacyjnych właściwości olejów smarowych na przykładzie dodatku węgla morfoliny (rozprawa doktorska). Wojskowy Instytut Techniki Pancernej i Samochodowej. Sulejówek 2003.

123. Matuszewska A., Grądkowski M.: Oddziaływanie dodatków typu AW/EP na wybrane właściwości systemu tribologicznego. *Problemy Eksploatacji* 2003, 1, 95-104.
124. Matuszewska A., Grądkowski M.: Oddziaływanie estrów kwasów tłuszczowych i klasycznych dodatków smarnych z powierzchnią tarcia. *Tribologia* 2005, 4, 177-187.
125. Bujanovskij I.A.: Razvitie idej M.M. Khrushhova o tribotekhnicheskikh ispytaniyakh materialov primenitel'no k izucheniju npotivoiznosnykh svojstv masel. *Trenie i Iznos* 1990, 11 (6), 1124-1132.
126. Kotnarowski A., Pieczugin W.F.: Ocena właściwości przeciwtarciowych i przeciwzużyciowych cieczy smarujących i smarująco-chłodzących. *Badania tribologiczne. Materiały konferencyjne: XXV Jubileuszowa Szkoła Tribologiczna: Tribologia na progu trzeciego tysiąclecia. Łądek Zdrój 2002, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002, 132-138.*
127. Jałbrzykowski M.: Aspekty metodyczne badań za pomocą aparatu czterokulowego. *Materiały konferencyjne: XXV Jubileuszowa Szkoła Tribologiczna: Tribologia na progu trzeciego tysiąclecia. Łądek Zdrój 2002, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002, 106-112.*
128. Szczerek M., Tuszyński W.: A Method for Testing Lubricants under Conditions of Scuffing. Part I. Presentation of the Method. *Tribotest journal* 2002, 8-4, June, 273-284.
129. WTWT-94/MPS-025. Przetwory naftowe. Olej przekładniowo-hydrauliczny OPH.
130. Adamson A.W.: *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons Inc., New York 1990.
131. Johansson E. and others: *Surface Analysis of Lubricated Sliding Metal Contacts. Part I - Comparison Between Conventional and Unconventional Surface Analytical Techniques*. *Finnish Journal of Tribology* 1997, 16, 3-25.
132. Szummer A. i in.: *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*. WNT, Warszawa 1994.
133. Grądkowski M., Matuszewska A.: Badanie struktury chemicznej śladów zużycia techniką mikrospektroskopii FTIR. *Tribologia* 1997, 5-6, 585-597.
134. Molenda J., Grądkowski M., Kajdas C.: Identyfikacja zjawisk powierzchniowych metodą mikrospektroskopii FTIR. *Tribologia* 1997, 5-6, 773-781.
135. Zieliński W., Rajcy A. (red.): *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*. WNT, Warszawa 1995.
136. Silverstein R.M., Bassler G.C.: *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*. PWN, Warszawa 1970.
137. Kazicyna L.A., Kupletska N.B.: *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*. PWN, Warszawa 1976.
138. Wojtkowiak B., Chabanel M.: *Spektrochemia molekularna*. PWN, Warszawa 1984

139. Smith A.L.: Applied infrared spectroscopy. John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto 1997.
140. Nakamoto K.: Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. John Wiley & Sons, New York 1989.
141. Cygański A.: Metody spektroskopowe w chemii analitycznej. WNT, Warszawa 1997.
142. Briggs D., Seah M.P.: Practical Surface analysis by Auger and X-ray Photo Electron Spectroscopy. John Wiley & Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore 1992.
143. Cavdar B., Ludema K.C.: Dynamics of dual film formation in boundary lubrication of steels. Part II. Chemical analysis. Wear 1991, 148, 329-346.
144. Zhang S., Liu Q.: Mechanisms of wear of metal by nitrile rubber under boundary lubrication condition. Proc. of 8th International Conference on Tribology NORDTRIB 1998, 351-357.
145. Liu W., Chen S., Xue Q., Zhang Z.: Dispersion of nano-particles in mineral oil – a super lubricant. Proc. of Symposium on Lubricating Materials and Tribochemistry, Lanzhou (China) 1998, 159-172.
146. Makowska M.: Badanie tribochemicznych przemian węglowodorów alifatycznych w warunkach tarcia (rozprawa doktorska). Uniwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Chemii, Łódź 2001.
147. Rossi A. i inni: XPS, AES and ToF-SIMS investigation of surface films and the role of inclusions on pitting corrosion in austenitic stainless steels. Surface and Interface Analysis 2000, 29, 460-467.
148. Legrand D.L., Nesbitt H.W., Bancroft G.M.: X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine millerite (NiS) surface and the effect of air and water oxidation. American Mineralogist 1998, 83, 1256-1265.
149. Wang X. i inni: MCM-41-supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to oxygenates with oxygen and nitrous oxide. Journal of Catalysis 2003, 217, 457-467.
150. Martin J.M. i inni: The two-layer structure of ZnDTP tribofilms Part I: AES, XPS and XANES analyses. Tribology International 2001, 34, 523-530.
151. Czerwiński J.B., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A.: Metody statystyczne dla chemików. PWN, Warszawa 1992.
152. Doerffel K.: Statystyka dla chemików analityków. WNT, Warszawa 1989.
153. Matuszewska A., Grądkowski M., Szczerek M.: Wpływ aktywnych pierwiastków w dodatkach AW/EP na trwałość warstwy granicznej i wierzchniej. Tribologia 2002, 2, 447-460.
154. Hu Z.S., Hsu S.M., Wang P.S.: Tribochemical and thermochemical reactions of stearic acid on copper surfaces studied by Infrared microspectroscopy. Tribology Transaction 1992, 35 (1), 189-193.
155. Czupryk W.: Udział azotu w budowie eksploatacyjnych warstw wierzchnich materiałów ślizgowych. Tribologia 2000, 6, 1085-1094.

156. Makowska M., Kajdas C., Grądkowski M.: Mechanism of Boundary Film Formation from n-Hexadecane. *Lubrication Science* 2004, 16-2, 101-110.
157. Kajdas C.K.: Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. *Tribology International* 2005, 38, 337-353.
158. Matuszewska A., Grądkowski M.: Charakterystyki tribologiczne wybranych dodatków smarnych w oleju mineralnym. *Problemy Eksploatacji* 2004, 4, 135-142.