

Rafał Kozdrach

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

Wpływ wymuszeń mechanicznych na zmianę właściwości smarnych biodegradowalnego smaru plastycznego wytworzonego na bazie roślinnej

Wprowadzenie

Różnorodność maszyn i urządzeń sprawia, że istnieje potrzeba spełnienia wymagań dotyczących jakości stosowanych środków smarowych – szczególnie tam, gdzie dochodzi do kontaktu smaru z żywnością czy organizmami żywymi. Materiały smarowe przeznaczone dla przemysłu spożywczego muszą się charakteryzować brakiem toksyczności, dlatego dąży się do zastępowania szkodliwych ekologicznie naftowych środków smarowych produktami biodegradowalnymi opartymi na olejach roślinnych [1, 2, 5, 7]. Rozwój technologii implikuje opracowywanie i stosowanie smarów plastycznych spełniających coraz wyższe oczekiwania w zakresie właściwości ekologicznych, tribologicznych i eksploatacyjnych. Warunki eksploatacji wymuszają stosowanie smarów plastycznych o ściśle określonych właściwościach użytkowych. Zmiana struktury smaru plastycznego poddanego obciążeniom mechanicznym skutkuje obniżeniem właściwości eks-

ploatacyjnych środka smarowego i skróceniem czasu jego pracy, co w konsekwencji prowadzi do jego wymiany na nowy. O zmianach struktury smaru plastycznego świadczą wyniki badań odporności środka smarowego na wymuszenia mechaniczne oraz zmiana właściwości smarnych smaru plastycznego poddanego wymuszeniom mechanicznym [3, 6, 8, 9, 12]. Odpowiedni poziom właściwości smarnych musi być utrzymywany w czasie eksploatacji, dlatego za celowe uznano zbadanie poziomu właściwości smarnych środków smarowych po wymuszeniach mechanicznych na przykładzie biodegradowalnego smaru wytworzonego na bazie roślinnej. Celem pracy było zbadanie wpływu wymuszeń mechanicznych na zmianę właściwości tribologicznych biodegradowalnego smaru plastycznego przeznaczonego dla przemysłu spożywczego, opracowanego w Instytucie Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu.

Część doświadczalna

Charakterystyka obiektów badań

Opracowano biodegradowalną kompozycję smarową z zastosowaniem nietoksycznych składników stanowiących fazę dyspergującą i zdyspergowaną. Substancję stanowiącą fazę dyspergującą wybrano z grupy olejów roślinnych. Wytypowano olej o najlepszych właściwościach tribologicznych oraz fizykochemicznych. Jako fazę

zdyspergowaną zastosowano modyfikowaną krzemionkę w postaci Aerosilu® (próbka A). Następnie badany smar plastyczny poddano wymuszeniom mechanicznym (1000-krotnym (próbka A1), 5000-krotnym (próbka A2), 10000-krotnym (próbka A3) oraz 100000-krotnym (próbka A4)) i oceniono zmiany we właściwościach smarnych dla badanej kompozycji smarowej poddanej wymuszeniom mechanicznym.

Badania właściwości tribologicznych

Aparatura

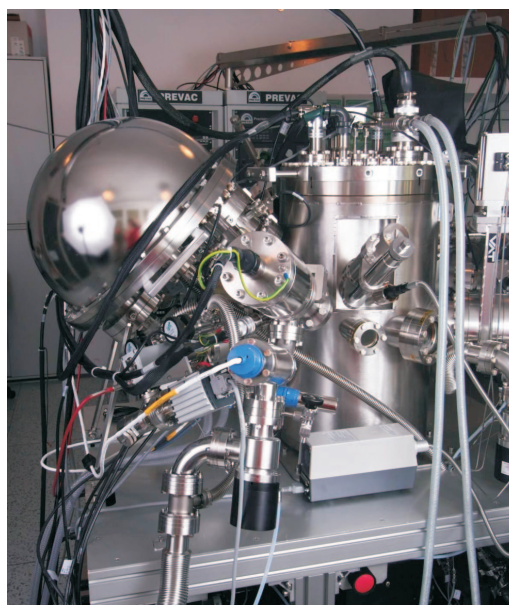
Do wyznaczenia właściwości tribologicznych badanych kompozycji smarowych wykorzystano aparat czterokulowy T-02 (rysunek 1). Dla wyznaczenia wymiarów śladu zużycia powierzchni kulek testowych zastosowano mikroskop optyczny Nikon MM-40 (rysunek 2). Uzyskane wyniki posłużyły do określenia wartości $G_{oz/40}$ oraz f_{oz} , czyli do oceny właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych smarów plastycznych poddanych badaniom tribologicznym, a zarejestrowane obrazy podczas pomiaru średnicy śladu zużycia – do oceny mikrostruktury powierzchni tarcia [13]. Powierzchnię tarcia po testach tribologicznych poddano szczegółowej analizie za pomocą rentgenowskiego spektrometru fotoelektronowego PHI-5700/660 (XPS) (rysunek 3).



Rys. 1. Aparat czterokulowy T-02 prod. ITeE



Rys. 2. Mikroskop optyczny Nikon MM-40



Rys. 3. Rentgenowski spektrometr fotoelektronowy PHI-5700/660 (XPS)

Sposób prowadzenia badań

Zmiany we właściwościach smarnych dla badanej kompozycji smarowej poddanej wymuszeniom mechanicznym oceniono na podstawie znormalizowanych parametrów, takich jak: graniczne obciążenie zużycia ($G_{oz/40}$), obciążenie zespawania (F_z), obciążenie zacierające (F_t), graniczne obciążenie zatarcia (F_{oz}) oraz graniczny nacisk zatarcia (f_{oz}), na aparacie czterokulowym. Elementami testowymi były kulki o średnicy 12,7 mm wykonane ze stali łożysko-

wej ŁH 15 o chropowatości powierzchni $R_a = 0,32 \mu\text{m}$ i twardości $60\pm 65 \text{ HRC}$. Pomiar granicznego obciążenia zużycia ($G_{oz/40}$) wykonano przy obciążeniu węzła tarcia siłą 392,4 N przez cały czas trwania testu, tj. 3600 s, oraz przy prędkości obrotowej kulki wynoszącej 500 obr./min, zgodnie z warunkami testu przewidzianymi w WTWT-94/MPS-025 [11]. Pomiar obciążenia zespawania przeprowadzono zgodnie z normą PN-76/C-04147 [10]. Oznaczenie

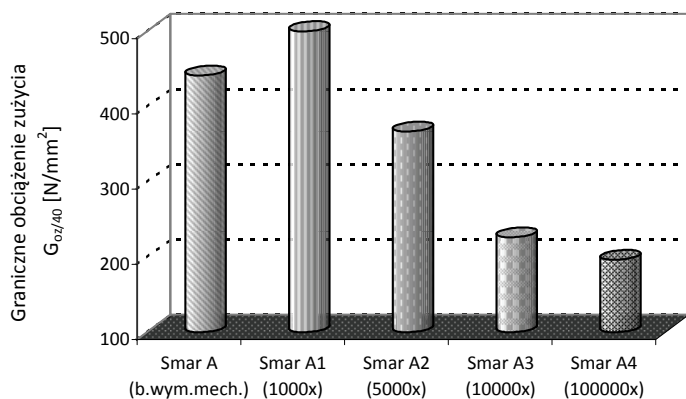
to polegało na przeprowadzeniu 10-sekundowych biegów zespołu czterech kulek w obecności środka smarowego pod coraz większym obciążeniem – aż do zespawania kulek. Natomiast pomiar właściwości smarnych w warunkach zacierania prowadzono zgodnie z metodyką opracowaną i wdrożoną przez ITeE-PIB. Badanie wykonano przy liniowo wzrastającym obciążeniu od 0 N do 7200 N w czasie 18 s, przy prędkości wrzeciona 500 obr./min i prędkości narastania obciążenia 409 N/s. Gdy następuje nagły wzrost momentu tarcia, poziom obciążenia węzła określany jest jako obciążenie zacierające F_t . Pomiar prowadzono do momentu osiągnięcia granicznego momentu tarcia (10 Nm) lub maksymalnego obciążenia aparatu (7200 N). Punkt ten określono jako graniczne obciążenie zatarcia F_{oz} . Za wynik końcowy przyjmowano średnią arytmetyczną z co najmniej trzech oznaczeń nieróżniących się od siebie więcej niż 10%. Graniczny nacisk zatarcia jest miarą właściwości przeciwzatarciowych środków smarowych w warunkach zacierania. Oznaczenie tego parametru polegało na wyliczeniu jego wartości zgodnie ze wzorem: $f_{oz} = 0,52 \cdot F_{oz}/d_{oz}^2$, gdzie F_{oz} – graniczne obciążenie zatarcia, a d_{oz} – średnica skazy powstałej na użytych do badania kulkach stalowych [3, 12].

Niepewność wyznaczenia badanych wielkości (granicznego obciążenia zużycia $G_{oz/40}$, obciążenia zespawania F_z , obciążenia zacierającego F_t , granicznego obciążenia zatarcia F_{oz} oraz granicznego nacisku zatarcia f_{oz}) oszacowano na podstawie klasy dokładności zastosowanej aparatury pomiarowej. Przynależność poszczególnych wyników badanych wielkości, tj. $G_{oz/40}$, F_z , F_t , F_{oz} oraz f_{oz} , do zbioru danych weryfikowano za pomocą testu Q-Dixona przy 95-procentowym poziomie ufności.

Widma wybranych fotoelektronów rejestrowano za pomocą rentgenowskiego spektrometru fotoelektronowego na powierzchni tarcia o średnicy 400 μm , przy stałej energii przejścia 23,5 eV i kącie padania 45°. Do analizy stosowano monochromatyczne źródło wzbudzenia Al K α o energii 1486,6 eV i nominalnej mocy 250 W (średnia droga swobodna fotoelektronów ok. $5 \div 20 \text{ \AA}$). Zastosowano trawienie jonowe wybranych obszarów przy użyciu jonów Ar+ o energii 2 keV i 4 keV, przy różnych czasach trawienia. Prąd trawienia, obejmującego obszar $2 \times 2 \text{ mm}$, wynosił ok. 500 nA. Czas trawienia wynosił $30 \div 35 \text{ min}$. Według danych literaturowych [4] 0,5 min trawienia jonowego odpowiada usunięciu warstwy o grubości $20 \div 30 \text{ \AA}$.

Omówienie wyników

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań tribologicznych (właściwości przeciwzatarciowych i przeciwzużyciowych) roślinnego smaru plastycznego poddanego wymuszeniom mechanicznym. Właściwości przeciwzużyciowe badanych kompozycji smarowych zweryfikowano poprzez wyznaczenie granicznego obciążenia zużycia $G_{oz/40}$ węzła tarcia.



Rys. 4. Wpływ wymuszeń mechanicznych na zmianę granicznego obciążenia zużycia badanego smaru plastycznego

Graniczne obciążenie zużycia pozwala określić poziom właściwości przeciwzużyciowych kompozycji smarowych

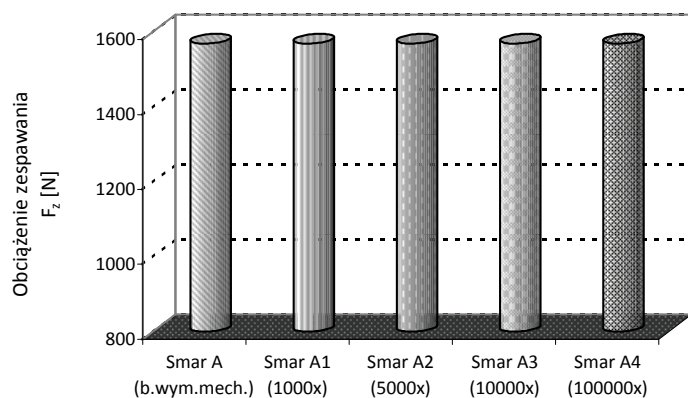
biorących udział w eksperymencie. Na podstawie analizy wykonanych badań stwierdzono, że najwyższą wartość tego parametru reprezentuje kompozycja poddana procesowi 1000-krotnego ugniatania. Im większe wymuszenia mechaniczne, którym poddano badane kompozycje smarowe, tym słabsze ich właściwości przeciwzużyciowe w stosunku do kompozycji podstawowej, która nie była poddana

wymuszeniom mechanicznym. Proces ugniatania smaru plastycznego powoduje powolną degradację jego struktury, co w konsekwencji może doprowadzić do całkowitej utraty jego właściwości smarnych. Zaobserwowano, że najkorzystniej jest poddać smar 1000-krotnemu ugniataniu, gdyż nie degraduje to jego struktury, a znacznie poprawia (ok. 20%) właściwości przeciwzużyciowe. Większe wymuszenia mechaniczne powodują spadek wartości granicznego obciążenia zużycia do poziomu, który nie gwarantuje skutecznej ochrony przeciwzużyciowej w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia.

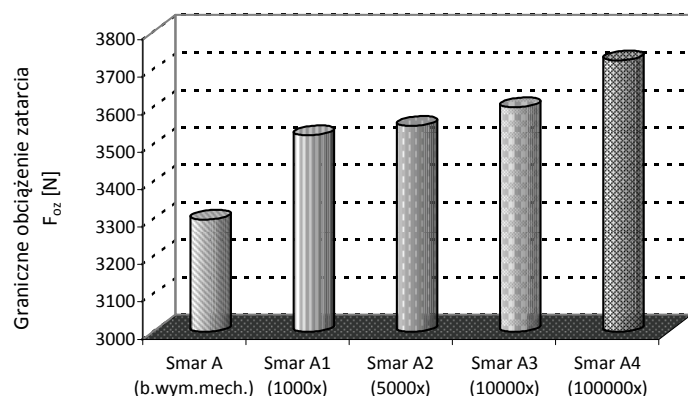
Kryteria jakości środków smarowych, szczególnie dla przemysłu spożywczego, są ustalane indywidualnie przez producentów maszyn. W wyniku przeprowadzonej analizy rynku krajów Unii Europejskiej można stwierdzić, że kompozycje smarowe, które posia-

dają $G_{oz/40} \geq 600 \text{ N/mm}^2$, mają bardzo dobre właściwości przeciwwuzyciowe, te, których graniczne obciążenie zużycia mieści się w przedziale $400 \div 600 \text{ N/mm}^2$ zapewniają skuteczną ochronę przeciwwuzyciową, natomiast jeśli $G_{oz/40} < 400 \text{ N/mm}^2$, wtedy mówimy o niedostatecznych właściwościach przeciwwuzyciowych.

Dla badanego smaru plastycznego poddanego wymuszeniom mechanicznym wyznaczono obciążenie zespawania F_z . Uzyskane wyniki tego parametru przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Wpływ wymuszeń mechanicznych na zmianę obciążenia zespawania badanego smaru plastycznego



Rys. 6. Wpływ wymuszeń mechanicznych na zmianę granicznego obciążenia zatarcia badanego smaru plastycznego

Właściwości przeciwwuzyciowe przy skokowo narastającym obciążeniu węzła tarcia dla smaru plastycznego poddanego wymuszeniom mechanicznym nie zależą od wielkości czy czasu trwania tychże wymuszeń. Zarówno smar podstawowy, jak i kompozycje poddane coraz większym wymuszeniom mechanicznym nie zmieniają wartości obciążenia zespawania. W każdym przypadku wynosi ono 1569,6 N. Tak więc proces fizycznego ugniatania smaru plastycznego nie ma żadnego wpływu na wartość obciążenia zespawania.

Wyznaczono także graniczne obciążenie zatarcia F_{oz} węzła tarcia smarowanego badanymi kompozycjami smarowymi, poddanymi procesowi fizycznego ugniatania. Uzyskane rezultaty badań tego parametru zestawiono na rysunku 6.

Graniczne obciążenie zatarcia pozwala określić poziom właściwości przeciwwuzyciowych badanych kompozycji smarowych. Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwwuzyciowymi charakteryzuje się próbka, która została poddana największym obciążeniom mechanicznym, tj. ugniataniu 100000-krotnemu. W tym przypadku zaobserwowano wzrost wartości F_{oz} o 13% w porównaniu z kompozycją, której nie poddano wymuszeniom mechanicznym. Nieco słabszymi właściwościami w porównaniu z kompozycją A4 charakteryzują się próbki, które były poddawane mniejszym wymuszeniom (1000-, 5000- czy 10000-krotnemu ugniataniu). Wzrost wartości F_{oz} nastąpił odpowiednio o 6,9%, 7,6% i 9,2% w porównaniu z kompozycją, której nie poddano wymuszeniom mechanicznym. Kompozycje smarowe poddawane mniejszym wymuszeniom mechanicznym lub w ogóle niepoddawane wymuszeniom nie wykazywały tak korzystnych zmian właściwości przeciwwuzyciowych jak kompozycje, które poddano wysokim obciążeniom mechanicznym (rysunek 6). Najskuteczniejsze działanie środka smarowego po przerwaniu filmu smarowego zapewnia zastosowanie kompozycji poddanej największym wymuszeniom, co powoduje uzyskanie smaru o największej wartości F_{oz} , bez spowodowania jednocześnie degradacji jego struktury. W trakcie procesu zacierania wzrastające ciśnienie w strefie tarcia powoduje, że na współpracujących powierzchniach nie ma już filmu smarowego. Działania ochronne przed unieruchomieniem węzła tarcia są w stanie zapewnić składniki zastosowanej kompozycji smarowej mogące wejść w reakcję z materiałem pary ciernej. Efektem tego jest ograniczenie możliwości powstawania szpeców adhezyjnych.

Dla wybranych kompozycji smarowych poddanych procesowi fizycznego ugniatania wyznaczono właściwości przeciwwuzyciowe w warunkach liniowo wzrastającego obciążenia, charakteryzowane obciążeniem zacierającym F_t . Uzyskane rezultaty badań tego parametru przedstawiono na rysunku 7.

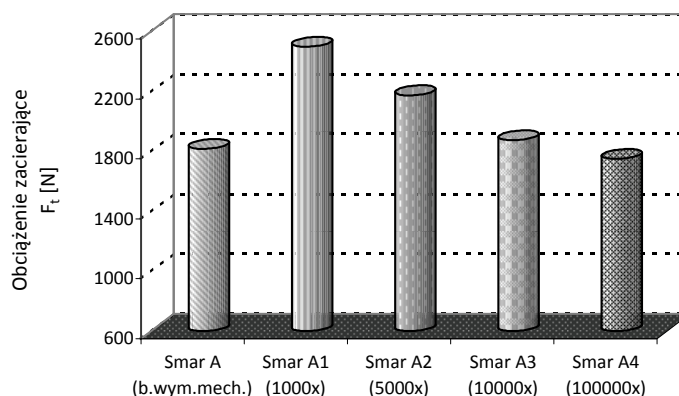
Obciążenie zacierające określa poziom właściwości przeciwwuzyciowych badanych kompozycji smarowych w warunkach liniowo wzrastającego obciążenia. Właściwości charakteryzowane przez parametr F_t określają

zdolność filmu smarowego do przenoszenia obciążeń. Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzarcio- wymi w warunkach liniowo wzrastającego obciążenia charakteryzuje się kompozycja poddana 1000-krotnemu ugniataniu. Zaobserwowano wzrost wartości F_t o 33% w porównaniu z kompozycją, której nie poddano wymu- szeniu mechanicznym. Nieco słabszymi właściwościami w porównaniu z próbką A1 charakteryzują się kompozycje smarowe, które zostały poddawane większym wymusze- niom (5000-, 10000- czy 100000-krotnemu ugniataniu). Wystąpił wzrost wartości F_t odpowiednio o 19,4%, 2,8% i spadek o 5,6% dla próbki, która została poddana naj- większym obciążeniom mechanicznym w porównaniu z kompozycją niepoddaną wymuszeniom mechanicznym. Kompozycje smarowe poddawane coraz większym wymu- szeniom mechanicznym nie wykazywały tak korzystnych zmian właściwości przeciwzarcio- wych jak kompozycja poddana 1000-krotnemu ugniataniu, a nawet je pogarszały, jak kompozycja poddana największym obciążeniom mechanicznym (A4) (rysunek 7). Najwyższą trwałość filmu smarowego zapewnia zastosowanie kompozycji poddanej 1000-krotnemu ugniataniu, co powoduje uzyskanie smaru o największej wartości F_t . Można zatem zakładać, że skuteczność przeciwdziałania zacieraniu będzie zależeć od stabilności struktury warstwy granicznej tworzonej przez zastosowane składniki smaru plastycznego. Poprzez wymuszenia mechaniczne poszczególne cząsteczki oleju i zagęsz- czacza w filmie smarowym są ściślej upakowane, co wpływa na wzmocnienie ich wzajemnych oddziały- wań, a więc zwiększa się odporność filmu smarowego do przenoszenia większych obciążeń.

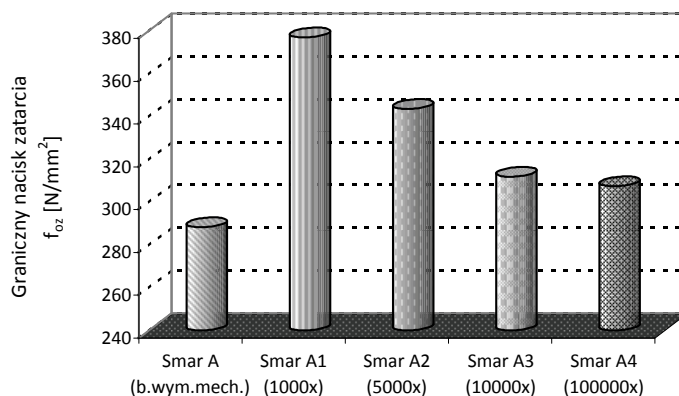
Miarą właściwości przeciwzarcio- wych badanych kompozycji smarowych poddanych procesowi fizycznego ugniatania w warunkach zacierania jest graniczny nacisk zatarcia f_{oz} . Uzyskane wyniki ba- dania tego parametru przedstawiono na rysunku 8.

Najkorzystniejszymi właściwościami przeciwza- rcio- wymi w warunkach zacierania charakteryzuje się kompozycja smarowa poddana 1000-krotnemu ugniataniu. W tym przypadku zaobserwowano wzrost wartości f_{oz} o 29,8% w porównaniu z kompozycją, której nie poddano wymuszeniom mechanicznym. Nieco słabszymi właściwościami w porównaniu z próbką A1 charakteryzują się kompozycje smarowe, które zostały poddawane większym wymuszeniom (5000-, 10000- czy 100000-krotnemu ugniataniu). Wystąpił wzrost wartości f_{oz} odpowiednio o 19,3%, 8,1% i 6% w porównaniu z kompozycją, której nie

poddano wymuszeniom mechanicznym. Kompozycje smarowe poddawane coraz większym wymuszeniom mechanicznym nie wykazywały tak korzystnych zmian właściwości przeciwzarcio- wych jak kompozycja pod- dana 1000-krotnemu ugniataniu, podwyższały jednak wartość w stosunku do kompozycji, której nie poddano wymuszeniom mechanicznym (rysunek 8). Wyznaczone wartości granicznego nacisku zatarcia wykazały, że wy- muszenia mechaniczne wpływają korzystnie na poprawę właściwości przeciwzarcio- wych kompozycji smarowych zastosowanych w eksperymencie tylko do pewnej granicy, później następuje powolne osłabienie odporności warstwy wierzchniej na zacieranie. Poddanie badanych kompo- zycji smarowych procesowi 1000-krotnego ugniatania poprawia właściwości przeciwzarcio- we w stosunku do kompozycji smarowej, której nie poddano wymuszeniom mechanicznym. Natomiast coraz większe wymuszenia mechaniczne wykazują negatywny ich wpływ na odpor- ność warstwy wierzchniej na zacieranie dla badanych kompozycji smarowych. Parametr f_{oz} dostarcza informacji o ciśnieniu panującym w strefie tarcia w momencie zatarcia.



Rys. 7. Wpływ wymuszeń mechanicznych na zmianę obciążenia zacierającego badanego smaru plastycznego



Rys. 8. Wpływ wymuszeń mechanicznych na zmianę granicznego nacisku zatarcia badanego smaru plastycznego

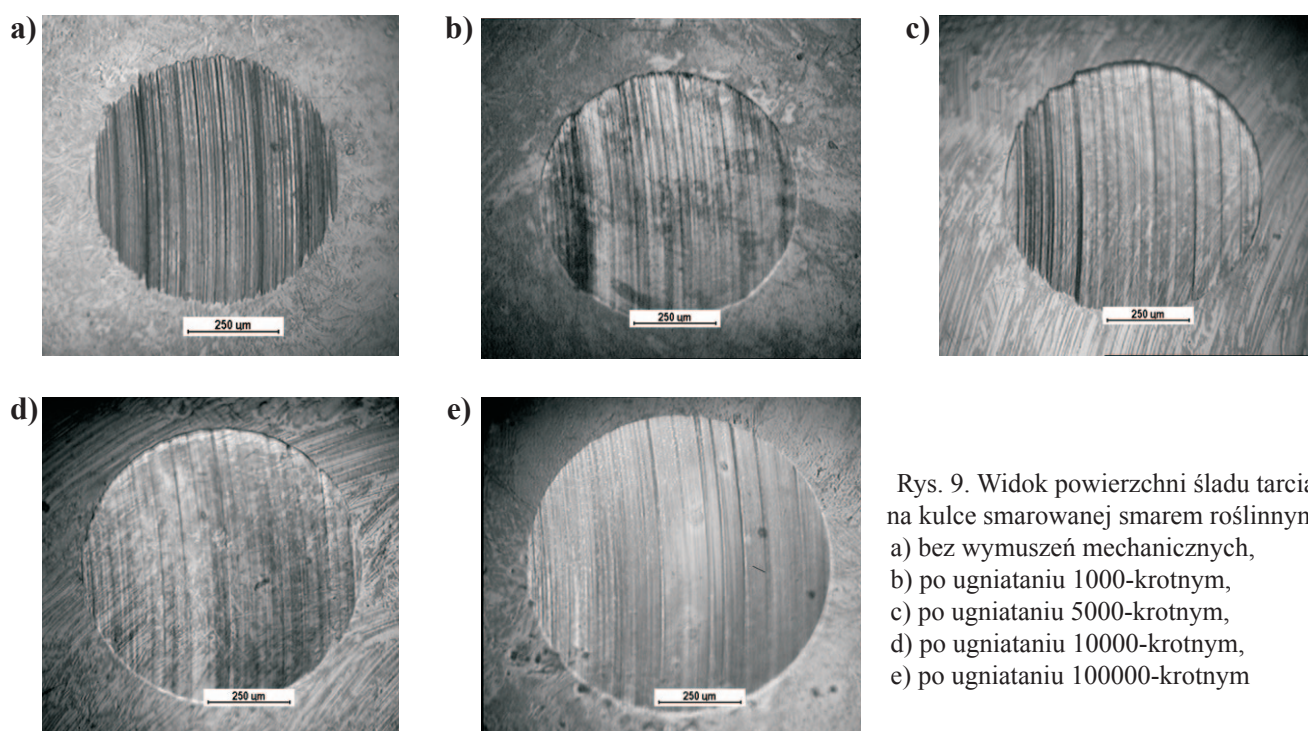
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wymuszenia mechaniczne nie wpływają na tworzenie wysoko odpornych na zacieranie warstw wierzchnich. Wyższa wartość parametru f_{oz} w przypadku próbki A1 poddanej 1000-krotnemu ugniataniu wskazuje, że charakter tworzonego filmu sprzyja znacznej redukcji zużycia.

Za pomocą mikroskopii optycznej zbadano mikrostrukturę powierzchni tarcia roślinnego smaru plastycznego bez wymuszeń mechanicznych oraz poddanego wymuszeniom mechanicznym. Na rysunku 9 porównano obrazy SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa) powierzchni tarcia kulek testowych smarowanych podczas tarcia smarem roślinnym bez wymuszeń mechanicznych oraz smarem roślinnym poddanym wymuszeniom mechanicznym. Ślady tarcia powstałe na kulkach smarowanych roślinnym smarem plastycznym mają średnicę około 250 μm – widać wyraźne zużycie wzdłuż kierunku tarcia (rysunek 9a), tzw. zużycie ścierne.

powierzchni jest mniej wyraźne (jest ona gładsza) (rysunek 9b).

Wyniki badania powierzchni tarcia pokrytych roślinnym smarem plastycznym bez wymuszeń mechanicznych oraz poddanego wymuszeniom mechanicznym, za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS), połączonego z trawieniem jonowym w głąb warstwy wierzchniej, przedstawiono w tablicy 1, a przykład zapisu widma z XPS – na rysunku 10.

Na rysunku 10 przedstawiono względną zawartość podstawowych pierwiastków wchodzących w skład stali łożyskowej, uzyskaną w wyniku trawienia jonowego i analizy ilościowej XPS wyjściowej powierzchni kulki stalowej (przed testami tribologicznymi). W wyniku analizy określono procentowy udział atomowy poszczególnych pierwiastków w warstwie wierzchniej stali. Najprawdopodobniej część z tych pierwiastków stanowiły zanieczyszczenia pochodzące



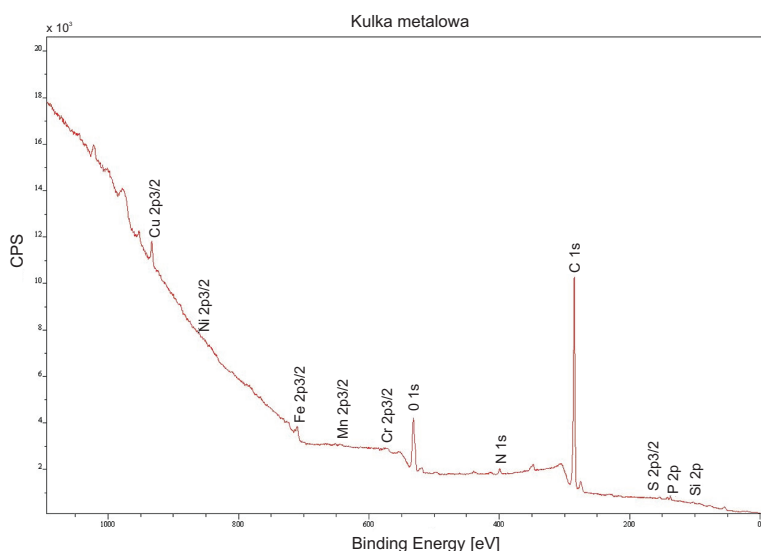
Rys. 9. Widok powierzchni śladu tarcia na kulce smarowanej smarem roślinnym: a) bez wymuszeń mechanicznych, b) po ugniataniu 1000-krotnym, c) po ugniataniu 5000-krotnym, d) po ugniataniu 10000-krotnym, e) po ugniataniu 100000-krotnym

Poddanie badanego smaru wymuszeniom mechanicznym spowodowało zmniejszenie zużycia elementów węzła tarcia (dla smaru nieugniatanego $G_{oz} = 415 \text{ N/mm}^2$, dla smaru po ugniataniu 1000-krotnym $G_{oz} = 490 \text{ N/mm}^2$), natomiast dużo większe wymuszenia mechaniczne powodują nawet 2,5-krotny wzrost zużycia – ślady na kulkach są dużo większe (rysunki 9c-e). Średnica śladu tarcia na kulce smarowanej roślinnym smarem po 1000-krotnym ugniataniu jest prawie o 20% mniejsza od średnicy śladu tarcia na kulce smarowanej roślinnym smarem niepoddanym wymuszeniom mechanicznym, a zużycie ścierne

z procesu wytwarzania kulki (nie wykryto obecności fosforu). W warstwie wierzchniej (przed trawieniem jonowym) ilościowo dominował węgiel (66,70%) i tlen (22,80%), podczas gdy żelazo i miedź stanowiły niewiele ponad 4%. Po trawieniu nie stwierdzono obecności innych pierwiastków niż składniki stali łożyskowej, wśród których największy udział atomowy miały żelazo i miedź. Trawienie analizowanej powierzchni dokonywano jonami argonu o energii 2 keV. Następnie trawienie badanego obszaru kontynuowano jonami o wyższej energii (4 keV). W tym czasie skład analizowanej warstwy wierzchniej nie ulegał już znaczącej zmianie.

Tablica 1. Wyniki analizy powierzchni kulki stalowej po testach tribologicznych dla badanych kompozycji smarowych

Pierwiastki obecne w warstwie wierzchniej analizowanych próbek	Stan powierzchni kulki stalowej dla próbki niepoddanej wymuszeniom mechanicznym	Stan powierzchni kulki stalowej dla próbki poddanej wymuszeniom mechanicznym:			
		1000-krotnym	5000-krotnym	10000-krotnym	100000-krotnym
		Energia wiązań / opis			
Węgiel – C1s	285 eV – węgliki	285 eV – węgliki	285 eV – węgliki	285 eV – węgliki	285 eV – węgliki
Żelazo – Fe2p	710 eV – węgliki i tlenki żelaza	710 eV – węgliki i tlenki żelaza	710 eV – węgliki i tlenki żelaza	710 eV – węgliki i tlenki żelaza	710 eV – węgliki i tlenki żelaza
Tlen – O1s	530 eV – tlenki żelaza i miedzi	530 eV – tlenki żelaza i miedzi	530 eV – tlenki żelaza i miedzi	530 eV – tlenki żelaza i miedzi	530 eV – tlenki żelaza i miedzi
Cynk – Zn2p	1045,5 eV – siarczki cynku	–	1045,5 eV – siarczki cynku	1045,5 eV – siarczki cynku	–
Ołów – Pb4f	–	145 eV – siarczany ołowiu	–	–	145 eV – siarczany ołowiu
Molibden – Mo3d	235 eV – siarczany molibdenu	235 eV – siarczany molibdenu	235 eV – siarczany molibdenu	235 eV – siarczany molibdenu	235 eV – siarczany molibdenu
Antymon – Sb3d	525 eV – siarczany antymonu	–	–	–	–
Azot – N1s	397 eV – tlenki azotu	397 eV – tlenki azotu	–	–	397 eV – tlenki azotu
Wapń – Ca2p	350 eV – tlenki, siarczany i fosforany wapnia	350 eV – tlenki, siarczany i fosforany wapnia	350 eV – tlenki, siarczany i fosforany wapnia	350 eV – tlenki, siarczany i fosforany wapnia	350 eV – tlenki, siarczany i fosforany wapnia



Rys. 10. Profil XPS zawartości pierwiastków oraz widmo fotoelektronów w głąb warstwy wierzchniej dla czystej kulki stalowej przed testami tribologicznymi

Stwierdzono, że pomimo tego iż kulka nie była poddawana testom tribologicznym i była myta przed analizą w n-heksanie, jej warstwa wierzchnia została zmodyfikowana przez tlen i węgiel. Prawdopodobnie na etapie produkcji kulek i podczas ich kontaktu z atmosferą doszło

do reakcji warstwy powierzchniowej stali ze składnikami środowiska, z jakim się stykała. W celu uzyskania informacji o otoczeniu chemicznym pierwiastków obecnych w warstwie wierzchniej stali przeprowadzono szczegółową analizę widm XPS. Prawdopodobne struktury chemiczne określano na podstawie zarejestrowanych energii wiązań (tablica 1).

W tablicy 1 przedstawiono wyniki analizy stanu powierzchni kulki stalowej po testach tribologicznych dla smaru roślinnego niepoddanego wymuszeniom mechanicznym. Podczas trawienia zaobserwowano pasmo o energii 285 eV dla węgla (C1s). Jest to energia charakterystyczna dla wiązania C–O w związkach organicznych, szczególnie dla węglików, występujących w stali łożyskowej. „Czysta” warstwa wierzchnia stali łożyskowej jest bardzo reaktywna i reaguje ze związkami znajdującymi się w jej otoczeniu, stąd obecność związków organicznych. W zakresie fotoelektronów tlenu (O1s) w widmie XPS można wyodrębnić pasmo 530 eV (charakterystyczne dla tlenu w tlenkach). Intensywność sygnału pochodzącego od tlenu stopniowo słab-

nie (wraz z głębokością trawienia jonowego), lecz jego obecność w głębszych warstwach dowodzi o wnikanii w warstwę wierzchnią i tworzeniu tlenków żelaza i miedzi. Prawdopodobnie warstwa tlenków powstaje w procesie wytwarzania kulek. Na pasmo o energii wiązania 710 eV, występujące w widmie fotoelektronów żelaza (Fe2p), mogą się składać sygnały charakterystyczne dla węglików i tlenków. Analogicznym badaniom poddano ślad zużycia, który powstał w warunkach tarcia na kulce smarowanej smarem roślinnym poddanym wymuszeniom mechanicznym. Z analizy widma próbki A1 wynika, że węgiel, podobnie jak w przypadku powierzchni stali przed tarcie (rysunek 10), znajdował się w dużej ilości w warstwie wierzchniej. W znaczącej ilości występował także tlen. W celu zbadania składu głębiej położonych warstw dalsze trawienie kontynuowano jonami argonu o energii 4 keV. Zawartość tlenu po 40 min trawienia jonowego była porównywalna do zawartości tlenu w wyjściowej kulce stalowej po 5 min trawienia. Świadczy to o modyfikacji warstwy wierzchniej przez ten pierwiastek podczas tarcia. Widma fotoelektronów węgla, zarejestrowane na powierzchni kulki wyjściowej oraz kulki poddanej testom tribologicznym, miały podobny przebieg, przy czym w przypadku wyjściowej powierzchni stali związki organiczne miały charakter zanieczyszczeń, a w przypadku stali po testach tarciovych związki te pochodziły ze środka smarowego (związki odłożone w warstwie wierzchniej kulki w strefie styku zostały usunięte przez przeciwpróbkę).

Widma XPS fotoelektronów cynku (Zn2p) (próbki A, A2, A3) posiadały sygnał charakterystyczny dla siarczków cynku (1045,5 eV). Pasma to zanikało wraz z głębokością trawienia. Analiza fotoelektronów Pb4f wykazała, że ołów występował w badanej warstwie w postaci siarczanów (próbki A1, A4). Świadczył o tym sygnał o energii wiązania 145 eV. Intensywność tego pasma malała stopniowo wraz z głębokością trawienia, aż do całkowitego zaniku. W zakresie fotoelektronów tlenu w widmie XPS występował sygnał pasma o energii wiązania 530,3 eV, charakterystyczny dla tlenu występującego w tlenkach (próbki A1, A2, A3, A4). Pasma to było intensywniejsze niż podobne zarejestrowane na wyjściowej powierzchni stali i nie zanikało po kilku cyklach trawienia. Obecność tego pasma świadczy o modyfikacji warstwy wierzchniej przez związki tlenu. W przypadku molibdenu w zarejestrowanych

widmach XPS fotoelektronów Mo3d występowało pasmo o energii 235 eV, które szybko zanikało (charakterystyczne dla molibdenu w siarczanach). Przeprowadzone analizy wykazały, że dominującą formą, w jakiej występował molibden w analizowanej próbce, były siarczany, obecne w warstwach przypowierzchniowych (próbki A, A1, A2, A3, A4). Podobną analizę pasm przeprowadzono także dla antymonu. W widmach fotoelektronów tego pierwiastka (Sb3d) stwierdzono, że antymon występował w badanej warstwie w postaci siarczanów. Świadczył o tym silny sygnał o energii wiązania 525 eV (próbka A). Podobnie jak we wcześniej omawianych przypadkach intensywność tego pasma malała stopniowo wraz z głębokością trawienia, aż do całkowitego zaniku. W przypadku azotu w zarejestrowanych widmach XPS fotoelektronów N1s występowało pasmo o energii 397 eV (przypisywane tlenkom). Przeprowadzone analizy wykazały, że dominującą formą, w jakiej występował azot w analizowanej próbce, były tlenki, obecne w warstwach przypowierzchniowych (próbki A, A1, A4). W widmach fotoelektronów żelaza (Fe2p) można wyróżnić pasmo o energii wiązania 710 eV. Pasma to prawdopodobnie miało złożony charakter i mogły się na nie składać sygnały charakterystyczne dla żelaza w węglkach (708,1 eV), tlenkach (709,7 eV), a także siarczanach i fosforanach (711 eV). W składzie warstwy wierzchniej po 30 min trawienia jonowego nie stwierdzono obecności siarki i fosforu, natomiast – poza pierwiastkami charakterystycznymi dla stali – obecny był także tlen. Pozwala to wnioskować, że żelazo występowało również w postaci tlenków (próbki A, A1, A2, A3, A4). Podobną analizę pasm jak dla żelaza przeprowadzono dla wapnia. W widmach fotoelektronów tego pierwiastka (Ca2p) obecne było pasmo o energii wiązania ok. 350 eV (próbki A, A1, A2, A3, A4), pochodzące od wapnia w tlenkach, siarczanach oraz fosforanach. Pasma to zarejestrowano w widmie XPS dopiero po kilku cyklach trawienia. Reasumując, w warstwie wierzchniej śladu zużycia stali po testach tribologicznych z udziałem smaru roślinnego poddanego wymuszeniom mechanicznym w warunkach tarcia stwierdzono obecność związków organicznych i nieorganicznych (tj. siarczki cynku oraz fosforany, siarczany, tlenki i węgliki metali wchodzących w skład stali). Wraz z głębokością trawienia ilość związków nieorganicznych malała, aż do całkowitego zaniku siarczków, fosforanów i siarczanów.

Podsumowanie

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że właściwości tribologiczne badanych kom-

pozycji smarowych uległy istotnej zmianie pod wpływem wymuszeń mechanicznych. Modyfikowanie smaru pla-

stycznego poprzez zastosowanie wymuszeń mechanicznych powoduje poprawę jego właściwości smarnych do momentu osiągnięcia pewnego maksimum (1000-krotne ugniatanie), większe wymuszenia mechaniczne powodują pogorszenie właściwości tribologicznych smaru plastycznego wytworzonego na roślinnej bazie olejowej. Niewielkie wymuszenia mechaniczne (do 1000-krotnych) powodują utworzenie ochronnego filmu na powierzchni, który wpływa na wzrost odporności węzła na zacieranie. W wyniku poprawy własności warstwy granicznej rozpoczęcie zacierania następuje przy większym obciążeniu węzła tarcia. Pod wpływem wymuszeń mechanicznych (1000-krotnego ugniatania) następuje wzrost parametru G_{oz} , co świadczy o dużej odporności na przerywanie warstwy granicznej. Świadczy to o pozytywnym wpływie niewielkich wymuszeń mechanicznych na poprawę charakterystyk tribologicznych badanych smarów plastycznych. Zaobserwowano, że proces fizycznego ugniatania (do 1000 powtórzeń) skutecznie modyfikuje właściwości przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe roślinnego smaru krzemionkowego.

Analiza pierwiastków wchodzących w skład powierzchni węzłów tarcia, przeprowadzona techniką XPS, wykazała, że nawet w przypadku czystej kulki stalowej (niepoddanej testom) wierzchnie warstwy stali są zmodyfikowane chemicznie, przy czym głębokość ich modyfikacji jest dużo mniejsza niż w przypadku kulek poddanych testom tribologicznym. Na powierzchni kulki znajduje się warstewka związków organicznych. Głębiej występują pierwiastki w postaci utlenionej. W wyniku przemian tribochemicznych w śladach tarcia powstałych na kulkach poddanych testom tribologicznym po wymuszeniach mechanicznych powstają m.in.: związki tlenoorganiczne, węgliki, tlenki, fosforany, siarczki i siarczany metali wchodzących w skład stali. Związki organiczne występują jedynie w warstwie wierzchniej śladu zużycia stali, zaś w głębszych warstwach materiału znajdują się proste związki nieorganiczne. W śladach powstałych w warunkach tarcia warstwa wierzchnia jest zmodyfikowana przez związki pierwiastków pochodzących od składników badanego smaru plastycznego, zaś związkami dominującymi są nieorganiczne związki tlenu.

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomaganie technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.

Literatura

- [1] Bartz W. J.: *Ecotribology: environmentally acceptable tribological practices*. „Tribology International” 2006, vol. 39, s. 728–733.
- [2] Bartz W. J.: *Lubricants and the environment*. „Tribology International” 1998, vol. 31, s. 35–47.
- [3] Burakowski T., Marczak R.: *Eksploatacyjna warstwa wierzchnia i jej badanie*. ZEM 1995, z. 3(103), s. 327–337.
- [4] Cavdar B., Ludem K. C.: *Dynamics of dual film formation in boundary lubrication of steels. Part II. Chemical analyses*. „Wear” 1991, vol. 148, s. 329–346.
- [5] Fox N. J., Stachowiak G. W.: *Boundary lubrication properties of oxidized sunflower oil*. „Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers” 2003, 2, s. 15–20.
- [6] Kalin M., Vižintin J.: *A comparison of the tribological behaviour of steel/steel, steel/DLC and DLC/DLC contacts when lubricated with mineral and biodegradable oils*. „Wear” 2006, vol. 261, s. 22–31.
- [7] Keller U. i in.: *Neue Schmier stoffe auf der Basis nachwachsender Rohstoffe: Okotoxikologische und oxidative Eigenschaften*. „Oelhydraulik und Pneumatik” 2000, nr 4, s. 385–395.
- [8] Lundberg J., Hoglund E.: *A new method for determining the mechanical stability of lubricating greases*. „Tribology International” 2000, vol. 33, s. 217–223.
- [9] Neville A., Morina A., Haque T., Voong M.: *Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives, How friction and wear reduction can be controlled by surfach/lube synergies*. „Tribology International” 2007, vol. 40, s. 1680–1695.
- [10] Norma PN-76/C-04147 *Przetwory naftowe. Badanie własności smarnych olejów i smarów*.
- [11] Norma WTWT-94/MPS-025 *Wojskowe Tymczasowe Wymagania Techniczne. Badanie właściwości przeciwzużyciowych materiałów pędnych i smarowych*.
- [12] Stachowiak G. W., Batchelor A. W.: *Engineering tribology*. Butterworth-Heinemann, 2006, s. 363–417.
- [13] Szczerek M., Tuszyński W.: *Badania tribologiczne. Zacieranie*. Radom, Wyd. ITeE, 2000.



Mgr inż. Rafał KOZDRACH – absolwent Wydziału Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia Politechniki Radomskiej. Pracuje w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym w Radomiu. Specjalność – technologia chemiczna, w szczególności zagadnienia związane m.in. ze smarami plastycznymi, płynami eksploatacyjnymi, biopaliwami oraz reologią materiałów eksploatacyjnych.