

Marian GRĄDKOWSKI*

**WPLYW TEMPERATURY PRACY WĘZŁA TARCIA
NA AKTYWNOŚĆ TRIBOCHEMICZNĄ
WYBRANYCH OLEJÓW BAZOWYCH**

**INFLUENCE OF TRIBOLOGICAL SYSTEM
TEMPERATURE ON THE TRIBOCHEMICAL
ACTIVITY OF SELECTED BASE OILS**

Słowa kluczowe:

tarcie graniczne, węglowodory, procesy tribochemiczne, siła tarcia, zużycie

Key-words:

boundary friction, hydrocarbons, tribochemical processes, friction force, wear

Streszczenie

W pracy badano zależność oporów ruchu i wielkości zużycia węzła tarcia stal-stal, smarowanego węglowodorami od temperatury. Stwierdzono, że najmniejsze opory ruchu i zużycie występują w temperaturze 80-100°C. Zjawisko to jest następstwem tribochemicznych przekształceń węglowodorów obecnych w oleju bazowym. Produkty tych przekształceń

* Instytut Technologii Eksploatacji w Radomiu, e-mail: marian.gradkowski@itee.radom.pl

wytwarzają na powierzchni tarcia warstwy ochronne, które składają się z węglowodorów, związków karbonylowych, karboksylanów, a także estrów i pochodnych tych substancji. Produkty te są lokalnie związane z powierzchnią tarcia. W trakcie tarcia zachodzi także przebudowa struktury chemicznej warstwy wierzchniej, polegająca na wbudowaniu w nią węgla i tlenu.

WPROWADZENIE

Aktualne poglądy dotyczące tarcia stanowią superpozycję wiedzy potocznej i naukowej [1]. Kluczową rolę w kształtowaniu tych podglądów odegrała fizyka. Jednak fizyka nie dostarcza wyjaśnienia wszystkich zjawisk i procesów zachodzących w systemach tribologicznych. W szczególności dotyczy to mechanizmów przemian i działania środków smarowych. Badaniem procesów chemicznych, zachodzących pod wpływem energii mechanicznej, zajmuje się – mechanochemia. Szczególnym jej działem jest tribochemia, skupiająca się na badaniu przemian chemicznych, zachodzących w warunkach tarcia [2].

Głównym czynnikiem katalizującym procesy tribochemiczne w warunkach tarcia mieszanego jest kontakt składników środka smarowego z ciągle aktywowaną powierzchnią ciała stałego. Szereg prac wskazuje, że kluczową rolę w tych procesach odgrywają emisje fotonów, elektronów i jonów [3, 4]. Szybkość i wydajność przemiany tribochemicznej zależy od temperatury, w jakiej proces przebiega. Temperaturę pracy węzła tribologicznego należy rozważać w dwóch aspektach: jako tzw. temperaturę błysku oraz temperaturę „masową”. Energia cieplna, generowana w obszarze błysku, sprzyja emisji cząstek z powierzchni ciała stałego i inicjacji triboreakcji. Zmieniając temperaturę „masową” można dodatkowo kształtować warunki wzajemnego oddziaływania środka smarowego z powierzchnią tarcia, w tym dyfuzję [5], adsorpcję [6] oraz reakcje chemiczne [7, 8] w fazie ciekłej i międzyfazowe.

Badanie przebiegu reakcji tribochemicznych jest trudne ze względu na niedostępność mikroprzestrzeni styku tarciovego, złożoność czynników wpływających na przebieg procesów oraz śladowe ilości powstających produktów [8, 9]. Poza tym, przebieg tych procesów jest badany „*ex situ*”, więc powstające produkty mogą ulegać wtórnym przemianom. Szczególnie słabo zbadane są przemiany tribochemiczne

olejów bazowych. Wynika to między innymi z założenia, że olej bazowy stanowi jedynie środowisko dla reakcji triboaktywnych dodatków i nie bierze bezpośredniego udziału w tych procesach. Nieprawdziwość tego założenia wykazano w szeregu prac [10-12].

W pracy [12] szczegółowo scharakteryzowano produkty tribochemicznych przemian węglowodorów alifatycznych, powstających podczas tarcia. Celem niniejszej pracy jest analiza wpływu temperatury wężła tarcia na aktywności tribochemiczną węglowodorów.

METODYKA BADAŃ

Jako środek smarowy stosowano n-heksadekan (prod. Merck-Schuchardt), o czystości >99%, bez dodatkowego oczyszczania oraz mineralną bazę olejową SN 400. Zastosowanie heksadekanu, jako modelu mineralnej bazy olejowej o ściśle zdefiniowanej strukturze chemicznej i właściwościach fizykochemicznych, umożliwia identyfikację i badanie produktów tribochemicznych przemian węglowodorów.

Testy tribologiczne przeprowadzano za pomocą testera T-11 (prod. ITeE, Radom) typu kula-tarcza w warunkach: obciążenie 9,81 N; prędkość poślizgu 0,25 m/s; droga tarcia 500 m dla heksadekanu i 3000 m dla SN 400; temperatura 20-170°C. We wszystkich przypadkach stosowano tarcze i kulki ($\phi 1/4$ ") ze stali ŁH15 (60 HRC). Jako wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z co najmniej sześciu niezależnych testów wolnych od błędów grubych, które wykrywano w serii danych za pomocą testu Q-Dixona.

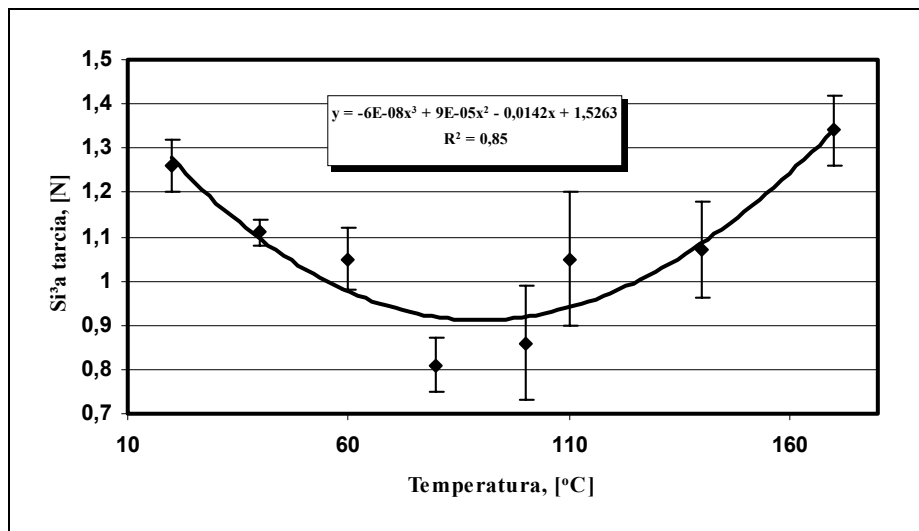
Badanie obecności substancji organicznych na powierzchni tarcia przeprowadzono za pomocą mikrospektrofotometrii FTIR techniką odbiciową; składu pierwiastkowego warstw wierzchnich za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego z dyspersją energii – EDS, wyposażonego w system elektronicznego przetwarzania danych *Voyager 3050*. Badania spektroskopowe (XPS) przeprowadzano za pomocą rentgenowskiego spektrometru fotoelektronowego *Phi-5702*. Widma fotoelektronów Fe(2p), C(1s) i O(1s) rejestrowano z powierzchni tarcia (tarcze) o średnicy 0,8 mm. Stosowano monochromatyczne źródło wzbudzenia Mg K α , o nominalnej mocy 250 W oraz szczelinę 5 Å. Czas skanowania wynosił 1,07 min.

WYNIKI BADAŃ

Na **rys. 1** przedstawiono zależność oporów ruchu (siły tarcia) od temperatury pracy (w zakresie 20-170°C) wężła stal-stal smarowanego n-heksadekanem.

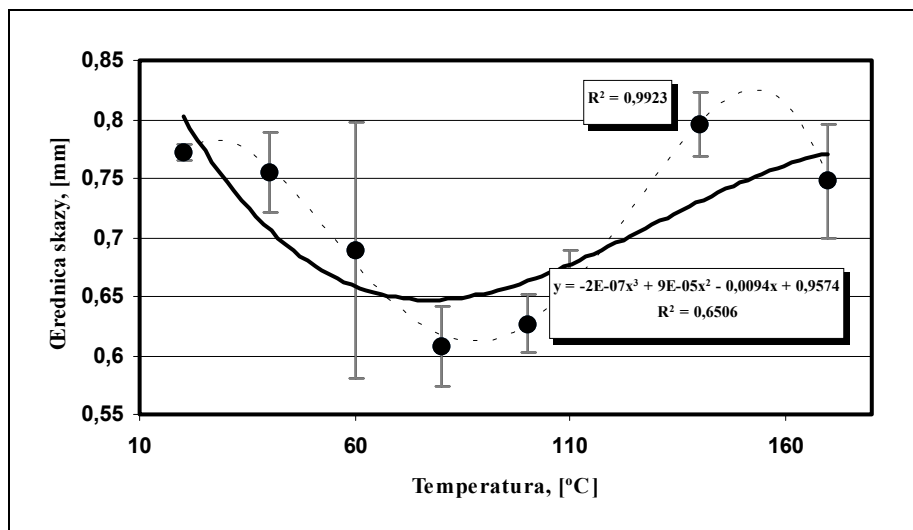
Jak wynika z danych zaprezentowanych na **rys. 1**, temperatura pracy wężła tarcia wywiera istotny wpływ na warunki ruchu. Zależność siły tarcia od temperatury dobrze opisuje funkcja aproksymowana wielomianem III-stopnia. Charakterystycznym jest więc to, że w miarę wzrostu temperatury wężła tarcia z 20 do około 90°C następuje wyraźne zmniejszenie oporów ruchu. Dalszemu wzrostowi temperatury wężła tarcia towarzyszy stopniowy wzrost siły tarcia. Wzrost oporów ruchu w miarę wzrostu temperatury w przedziale 90-170°C można wyjaśnić spadkiem lepkości n-heksadekanu i, w następstwie, zmniejszaniem zdolności warstwy granicznej do rozdzielania współpracujących powierzchni. Jednak, spadek lepkości n-heksadekanu następuje także w zakresie temperatur 20-90°C. Jeżeli więc właściwości warstwy granicznej zależałyby wyłącznie od lepkości rozdzielającej cieczy, to również w tym przedziale temperatur powinien następować wzrost oporów ruchu. Jednakże, w tym przedziale temperatur następuje wyraźny spadek siły tarcia. Takie zjawisko może być spowodowane wzrostem nośności warstwy granicznej, wynikającym z jej modyfikacji produktami przemian tribochemicznych n-heksadekanu, których intensywność rośnie w miarę wzrostu temperatury do około 90°C. Prawdopodobieństwo tej tezy zwiększają dane dotyczące zależności zużycia kulki testowej od temperatury wężła tarcia, przedstawione na **rys. 2**.

Jak wynika z porównania danych przedstawionych na **rys. 1** i **2**, opory ruchu i zużycie charakteryzuje praktycznie identyczna zależność od temperatury pracy stalowego wężła tarcia smarowanego n-heksadekanem. Pomimo, iż współczynnik determinacji R^2 - przy aproksymacji danych eksperymentalnych dotyczących zużycia za pomocą wielomianu trzeciego stopnia (grubsza linia na **rys. 2**) - ma niższą wartość niż przy analogicznej aproksymacji danych, dotyczących siły tarcia (**rys. 1**), to dla zmienności obu parametrów istnieje silna zależność korelacyjna z temperaturą wężła tarcia. Pełną korelację zużycia od temperatury uzyskuje się przy aproksymacji danych eksperymentalnych wielomianem IV-ego stopnia (cieńsza linia na **rys. 2**). Jednak oscylacyjna zależność zużycia od temperatury jest mało prawdopodobna.



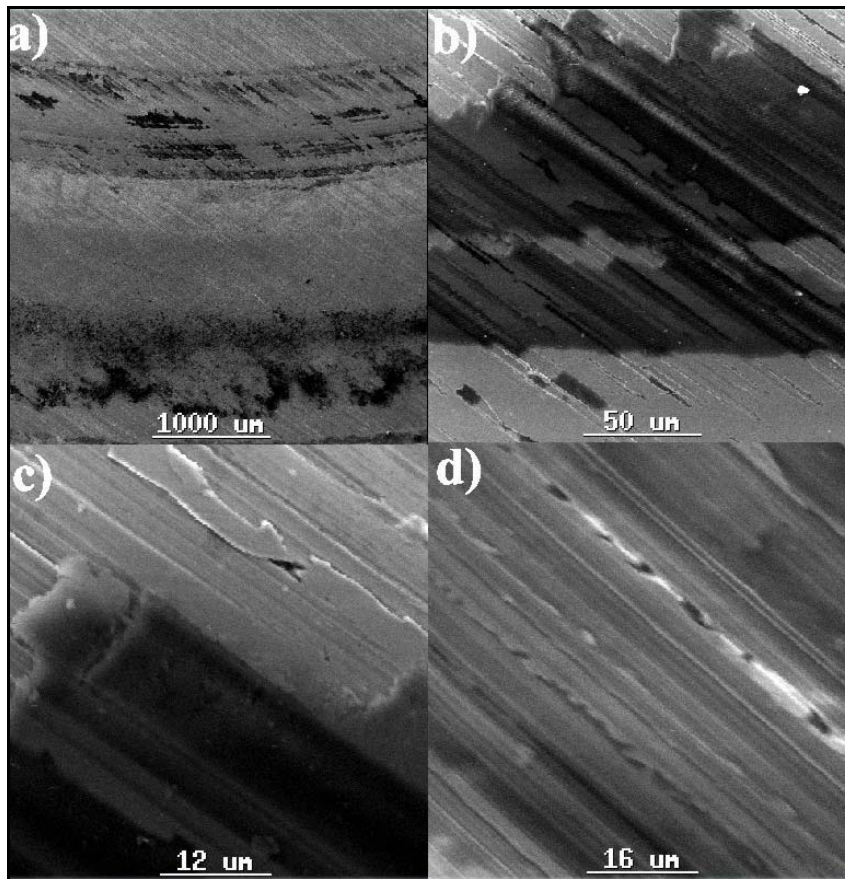
Rys. 1. Zależność siły tarcia (i odchylenie standardowe) od temperatury węzła tarcia stal-stal smarowanego n-heksadekanem

Fig. 1. Relationship between friction force (and standard deviation) and temperature of tribological system lubricated with n-hexadecane



Rys. 2. Zależność zużycia (i odchylenie standardowe) od temperatury węzła tarcia stal-stal smarowanego n-heksadekanem

Fig. 2. Relationship between wear (and standard deviation) and temperature of tribological system lubricated with n-hexadecane



Rys. 3. Obrazy SEM śladu tarcia, powstałego w teście tarcowym realizowanym w temperaturze 100°C, na drodze 500 m przy użyciu n-heksadekanu jako środka smarowego: a) ogólny obraz śladu tarcia i jego otoczenia, pow. 25x; b) fragment śladu z osadzonymi produktami triboreakcji, pow. 500x; c) granica pomiędzy fragmentami powierzchni pokrytymi i nie pokrytymi produktami triboreakcji, pow. 2000x; d) fragment powierzchni tarcia bez produktów triboreakcji, pow. 1500x

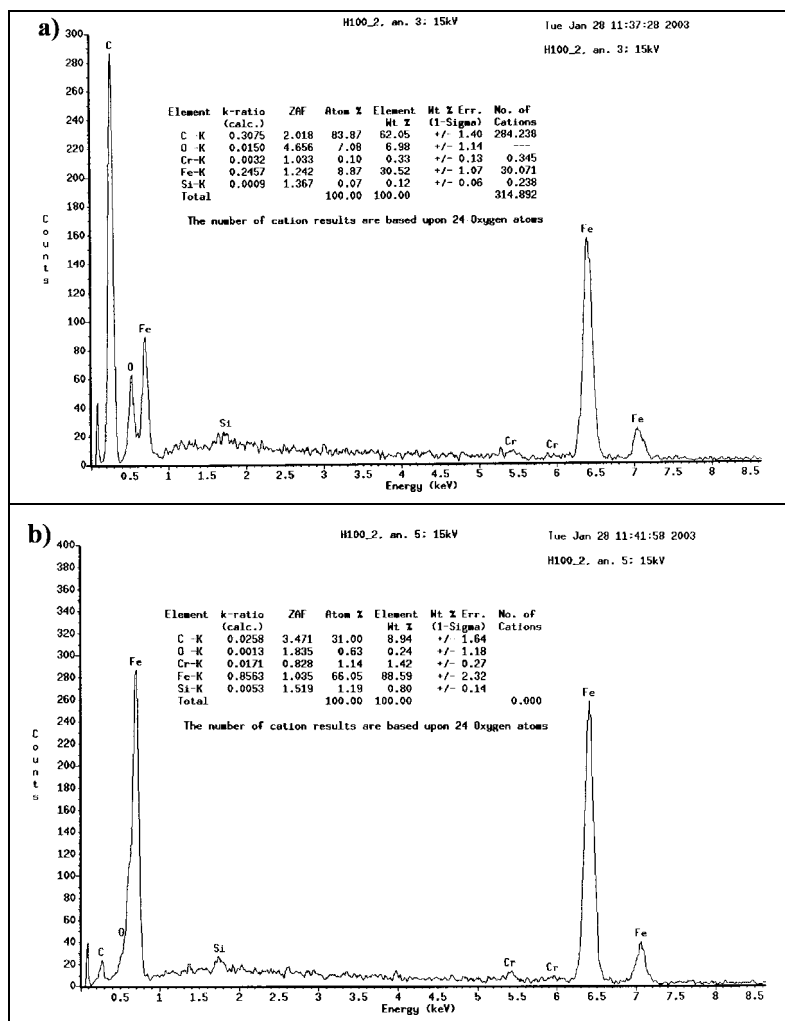
Fig. 3. SEM images of wear scar on steel disc surface after the friction (500 m distance) lubricated by n-hexadecane at 100°C

Identyczny wpływ temperatury pracy węzła tarcia na opory ruchu i wielkość zużycia wskazuje, że jest to wynikiem działania środka smarowego. W warunkach eksperymentu oznacza to powstawanie w systemie tribologicznym produktów przekształceń n-heksadekanu o działaniu smarnym i przeciwwzużyciowym. Ich właściwości przeciwwzużyciowe są związane ze strukturą chemiczną oraz ich

zdolnością do modyfikacji struktury warstwy granicznej, a prawdopodobnie także warstw wierzchnich materiału konstrukcyjnego węzła tarcia. Obecność produktów triboreakcji na powierzchni tarcia obrazuje **rys. 3**. Jak wynika z obrazu przeglądowego (**rys. 3a**), jedynie fragmenty powierzchni tarcia pokryte są produktami triboreakcji, a część z nich jest osadzona poza powierzchnią tarcia. Losowe rozmieszczenie produktów triboreakcji na powierzchni tarcia dokumentują **rys. 3b-d**.

Obecność produktów triboreakcji poza śladem tarcia może być wynikiem ciągu zjawisk, na który składają się: reakcje tribochemiczne w węzle tarcia, chemisorpcja produktów tych reakcji na zaktywowanej powierzchni, „zeskrawanie” ich z powierzchni i ostateczne absorpcyjne osadzenie poza śladem tarcia. Takim mechanizmem można wyjaśnić także przeciwzużyciwe działanie produktów tribochemicznego przekształcenia n-heksadekanu oraz ich obecność jedynie na części powierzchni tarcia. Również zmniejszenie oporów ruchu może być wyjaśnione powyższym ciągiem zjawisk: ścinanie produktów tribochemicznych wymaga mniejszej siły niż ścinanie nierówności powierzchni stali. Skutkuje to także zmniejszeniem ilości szczepień adhezyjnych stal-stal, co również powoduje zmniejszenie siły tarcia. Warunkiem istnienia takiego mechanizmu jest organiczny charakter produktów triboreakcji. W celu ustalenia struktury chemicznej produktów zdeponowanych na powierzchni tarcia poddano ją mikroanalizie rentgenowskiej techniką EDS (**rys. 4**) oraz badaniu za pomocą mikroskopii FTIR (**rys. 5**).

Na **rys. 4**, oprócz widm EDS, przedstawiono dane dotyczące składu elementarnego poszczególnych badanych fragmentów powierzchni tarcia. Z tych danych jednoznacznie wynika, że udział węgla na obydwu zbadanych fragmentach powierzchni jest znacznie wyższy niż wynikałoby to ze składu stali. Wysoki udział węgla na powierzchni pokrytej produktami przemian tribochemicznych (**rys. 4a**) jest oczywisty. W produktach tych stwierdzono także względnie wysokie stężenie tlenu - udział atomowy tlenu i żelaza na tej powierzchni jest zbliżony. Świadczy to o tym, że zdeponowane na powierzchni produkty przemian tribochemicznych mają organiczną naturę i „ekranują” powierzchnię stali. Względnie wysoki atomowy udział węgla na powierzchni nie pokrytej produktami triboreakcji (**rys.4b**) sugeruje, że węgiel został wbudowany w warstwę wierzchnią powierzchni tarcia.

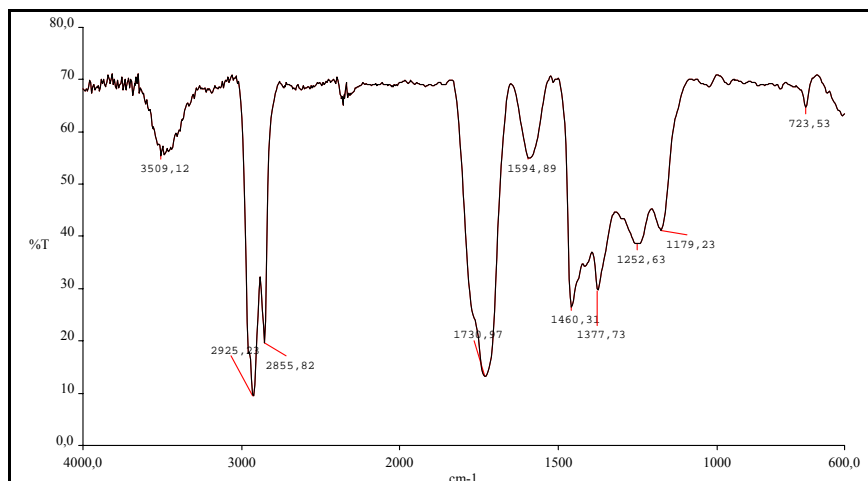


Rys. 4. Widma EDS i skład elementarny wybranych obszarów śladu tarcia: a) centrum obszaru przedstawionego na rys. 3b; b) centrum obszaru przedstawionego na rys. 3d

Fig. 4. EDS spectra and elementary composition of the selected central parts of wear scar presented on: a) fig. 3b and b) fig. 3d

Na rys. 5 przedstawiono widmo IR zarejestrowane z powierzchni przedstawionej na rys. 3a, zaś na rys. 6 widma XPS uzyskane z powierzchni przedstawionej na rys. 3b. Widmo IR dokumentuje obecność substancji organicznej na powierzchni tarcia. Struktura tego widma pozwala zidentyfikować w osadzonych produktach następujące

elementy strukturalne: węglowodory łańcuchowe (pasma 2925, 2886, 1460, 1377, 724 cm^{-1}), wiązanie C–O (3509, 1731, 1253, 1179 cm^{-1}) oraz karboksylany (1595 cm^{-1}) [13]. Obecność grup karbonylowych wyjaśnia znaczną zawartość tlenu w produktach osadzonych na powierzchni tarcia. Oznacza to, że n-heksadekan uległ między innymi utlenianiu.

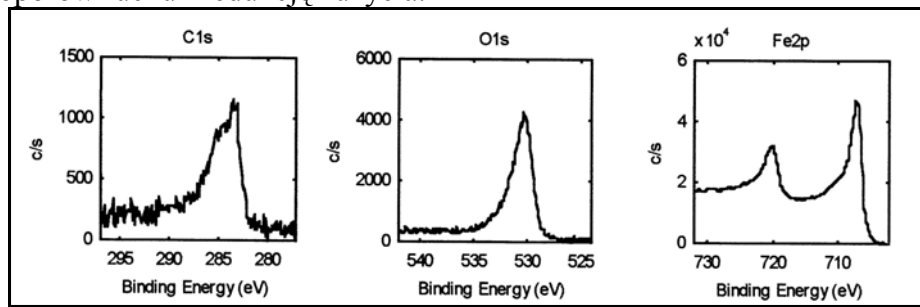


Rys. 5. Widma IR substancji obecnej w centralnej części obszaru przedstawionego na rys. 3b

Fig. 5. IR spectra of the substance identified in central part of the surface presented on fig. 3b

Produktów organicznych nie wykryto na powierzchni przedstawionej na rys. 3d. Jednak za pomocą XPS wykrywa się na niej obecność oprócz żelaza także węgla i tlenu. Widmo charakterystyczne dla żelaza (rys. 6), a także widma tlenu i węgla wskazują, że żelazo występuje w postaci pierwiastka, tlenków i węglików [14, 15]. Tak więc, część powierzchni, na której brak jest organicznych produktów triboreakcji podlegała także działaniu procesów tribochemicznych. Ich wynikiem jest zmiana struktury warstwy wierzchniej poprzez wbudowanie w nią węgla i tlenu. Pierwiastki te reagują z żelazem i powstają węgliki oraz tlenki żelaza. Modyfikacja warstwy wierzchniej nastąpiła więc w wyniku oddziaływania produktów tribochemicznego przekształcenia węglowodoru alifatycznego (n-heksadekanu), bez udziału dodatków aktywnych tribologicznie. „Dodatki” takie zostały wytworzone „*in situ*” i, generując warstwy ochronne na powierzchni tarcia oraz modyfikując

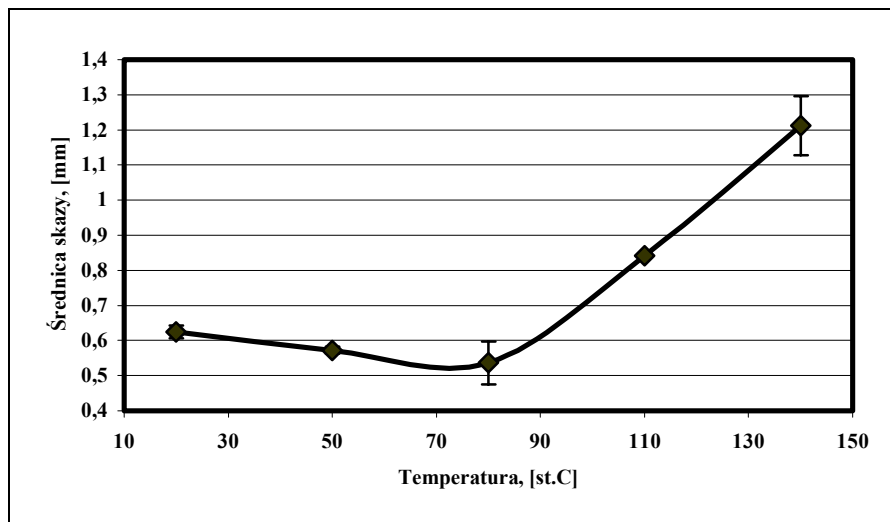
warstwę wierzchnią, wpłynęły na warunki tarcia poprzez zmniejszenie oporów ruchu i redukcję zużycia.



Rys. 6. Widma XPS zarejestrowane z centralnej części obszaru przedstawionego na rys. 3d

Fig. 6. XPS spectra recorded on the central part of the surface presented on fig. 3d

Efekt redukcji zużycia występuje także, chociaż z mniejszą efektywnością, w odniesieniu do mineralnego oleju bazowego SN 400 (rys. 7). Prawdopodobnie jest to wynikiem podobnego mechanizmu jak w przypadku n-heksadekanu. Teza ta wymaga jednak weryfikacji w toku szczegółowych badań różnych baz olejowych.



Rys. 7. Zależność zużycia (i odchylenie standardowe) od temperatury masowej węzła tarcia stal-stal smarowanego mineralnym olejem bazowym SN 400

Fig. 7. Relationship between wear (and standard deviation) and temperature of tribological system lubricated with SN 400 mineral base oil

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że nieaktywne chemicznie węglowodory alifatyczne, ulegając w warunkach tarcia przemianom tribochemicznym, generują produkty zdolne do wytwarzania warstw ochronnych na powierzchni tarcia i modyfikacji warstwy wierzchniej roboczych powierzchni. Maksymalną efektywności procesy te osiągają w temperaturze 80-100°C. W tych warunkach możliwa jest 35%-owa redukcja oporów ruchu i 15-20%-owa redukcja zużycia węzła tarcia. Zużycie i opory ruchu są tym wyższe im bardziej temperatura systemu tribologicznego odbiega od tego zakresu. Istnienie tych zjawisk otwiera możliwość opracowania, dla wybranych węzłów i warunków tarcia, „ekologicznej” technologii smarowania, nie wymagającej stosowania toksycznych dodatków przeciwzużyciowych.

LITERATURA

1. Wojciechowicz B.: O fizyce i chemii w tribologii. *Tribologia*, 1994, 6, 659-663.
2. Heinicke G.: *Tribochemistry*. Akademie-Verlag, 1984, Berlin (Germany).
3. Nakayama K., Hashimoto H.: Triboemission from various materials in atmosphere. *Wear*, 1991, 147, 335-343.
4. Kajdas C. et al.: Triboemission as a basic part of the boundary friction regime. *Proc. of 12th Int. Colloq. Tribology*, Esslingen, 2000, 2075-2096.
5. Szumniak J., Starczewski L.: Dyfuzyjne przenoszenie materii do warstwy wierzchniej skojarzeń ciernych pracujących w podwyższonej temperaturze. *Tribologia*, 1997, 5-6, 935-945.
6. Grzesiak W.: Adhesive effect on frictional conditions at the chip-tool interface in turning. *Tribologia*, 1995, 2, 136-149.
7. Płaza S.: Reakcje tribochemiczne powierzchni tarcia. *Tribologia*, 1995, 4, 335-349.
8. Płaza S.: *Fizykochemia procesów tribologicznych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 1997, 346 s.
9. Molenda J., Makowska M., Grądkowski M.: Zastosowanie chromatografii gazowej do badania środków smarowych. *Problemy Eksploatacji*, 4, 2000, 167-182.
10. Grądkowski M., Guzik J., Makowska M., Molenda J.: Badanie produktów destrukcji n-heksadecanu w warunkach oksydacji chemicznej i tribochemicznej. *Tribologia*, 1998, 3, 265-284.
11. Makowska M., Grądkowski M., Molenda J., Kajdas Cz.: Tribochemical behaviour of n-hexadecane in steel-steel contact. *Tribologia*, 1999, 3, 315-321.

12. Makowska M.: Badanie tribochemicznych przemian węglowodorów alifatycznych w warunkach tarcia. Rozprawa doktorska, Uniwersytet Łódzki, Łódź 2001, 146 s.
13. Smith A.L.: Applied infrared spectroscopy. J. Wiley&Sons, Chichester-N.Y.-Brisbane-Toronto-Singapore, 1979.
14. Briggs D., Seah M.P.: Practical surface analysis by Auger and X-ray Photo Electron Spectroscopy. J. Wiley&Sons, Chichester-N.Y.-Brisbane-Toronto-Singapore, 1992.
15. Geib K.M., Wilmeen C.W.: Iron carbide formed by reacting surface hydrocarbons with an iron film. Surf. Sci. Spec., 1992, 1, 3, 297-300.

Recenzent:
Janusz JANECKI

Summary

The author has been investigated relationship between dependence of a resistance to motion and wear of steel-steel tribological system lubricated with hydrocarbons upon its working temperature. It was shown that at 80-100°C the resistance to motion and wear are the lowest. This is a result of tribochemical conversions of hydrocarbons coming from the base oil. Products of this changes form protective layers composed of hydrocarbons, carbonyl compounds, carboxylates as well as esters and their derivatives, which are locally bounded with friction surface. During friction chemical structure of external layer are also modified by built-in carbon and oxygen atoms.