

Anna MATUSZEWSKA*, Marian GRĄDKOWSKI*

**BADANIE ROLI DODATKÓW AW/EP
W PRZEMIANACH WARSTWY WIERZCHNIEJ
PRZY OBCIĄŻENIU ZACIERAJĄCYM**

**THE INFLUENCE OF AW/EP ADDITIVES ON THE
SURFACE LAYER CHANGES UNDER SCUFFING LOAD**

Słowa kluczowe:

smarowanie, dodatki AW/EP, warstwa graniczna, warstwa wierzchnia

Key words:

lubrication, AW/EP additives, boundary layer, surface layer

Streszczenie

Badano przemiany warstwy wierzchniej roboczych powierzchni węzła tarcia, smarowanych kompozycjami mineralnego oleju bazowego z dodatkami AW/EP. Testy tribologiczne przeprowadzono za pomocą aparatu czterokulowego przy liniowym przyroście obciążenia, przerywając biegi przy obciążeniu zacierającym oraz o 400 N niższym i wyższym od zacierającego. Stan warstwy wierzchniej badano za pomocą mikrospektrofotometrii

* Instytut Technologii Eksploatacji w radomiu, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel. (048) 36-442-41.

w podczerwieni oraz skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z mikroanalizą rentgenowską z dyspersją energii oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Stwierdzono, że przemiany tribochemiczne składników środka smarowego zachodzą zanim zostanie osiągnięte obciążenie zacierające. W ich wyniku, na powierzchni tarcia powstają produkty, zdolne do ochrony powierzchni. W trakcie zacierania warstwy te są usuwane a warstwa wierzchnia ulega radykalnej przebudowie. Istotną rolę w tych procesach odgrywa tlen i węgiel.

WPROWADZENIE

W technice, w celu zmniejszenia oporów ruchu dąży się do zamiany tarcia zewnętrznego ciał stałych na tarcie wewnętrzne cieczy – środka smarowego [L. 1]. Najbardziej pożądane jest pełne rozdzielenie trących powierzchni z pomocą filmu smarowego, tzw. smarowanie hydrodynamiczne (HD). Przy małych prędkościach ruchu lub wysokich obciążeniach może dochodzić do kontaktu występow nierówności. W takich warunkach występuje smarowanie elastohydrodynamiczne (EHD) [L. 2], charakteryzujące się tym, że część obciążenia normalnego jest przenoszona przez film smarowy a część przez występy powierzchni. Zazwyczaj przyjmuje się, że przy smarowaniu EHD (podobnie jak HD) brak jest zużywania [L. 3] i nie zachodzą reakcje tribochemiczne [L. 4]. Jednak ciepło wydzielane w wyniku powstawania i niszczenia szpiców adhezyjnych może inicjować reakcje chemiczne pomiędzy składnikami środka smarowego a powierzchnią tarcia. Zjawisko to jest charakterystyczne dla smarowania granicznego [L. 4, 5]. W warunkach rzeczywistych najczęściej występuje smarowanie mieszane. Ze względu na złożoność towarzyszących mu zjawisk jest ono najmniej opisane [L. 6, 7].

W celu poprawy właściwości smarnych oleju bazowego wprowadza się do niego dodatki przeciwzużyciowe (AW) i przeciwzatarciowe (EP). Większość stosowanych dodatków AW/EP opartych jest na organicznych związkach siarki i fosforu, rzadziej chloru lub azotu [L. 1, 5, 8, 9]. Związki te przy odpowiednio wysokich obciążeniach i temperaturach uaktywniają się i wchodzi w reakcję z warstwą wierzchnią elementów tarcia, modyfikując ją i zmniejszając opory ruchu. Przyjmuje się, że związki fosforu odpowiedzialne są za redukcję tarcia i zużycia przy niższych obciążeniach wężła, zaś związki siarki – w warunkach ekstremalnych [L. 10, 11]. Celem pracy było zbadanie przemian dodatków triboaktywnych w warunkach

obciążeń bliskich zacierającemu i wpływu tych procesów na budowę chemiczną warstwy wierzchniej.

METODYKA BADAŃ

Badania tribologiczne przeprowadzono za pomocą aparatu czterokulowego T-02, prod. ITeE w Radomiu, umożliwiającego prowadzenie testu przy liniowym wzroście obciążenia węzła [L. 12]. Elementy testowe stanowiły kulki wykonane ze stali łożyskowej $\leq H15$. Biegi testowe przerywano w chwili osiągnięcia obciążenia zacierającego (P_c) lub przy obciążeniach niższym i wyższym o około 400 N od zacierającego. Jako środka smarowego używano 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 i 7,5% wag. kompozycji oleju bazowego SN 400 z dodatkiem opartym na dialkyloditiofosforanie cynku – oznaczonym symbolem D2 lub organicznych związkach siarki i fosfor – D3 (symbolika stosowana we wcześniejszych pracach [L. 13, 14]). Po testach badano stan warstwy wierzchniej śladów tarcia za pomocą mikrospektrofotometrii w podczerwieni (FTIRM) oraz skaningowej mikroskopii elektrońskiej sprzężonej z mikroanalizą rentgenowską z dyspersją energii (SEM/EDS). Wybrany element testowy poddano także badaniu metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS).

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Efektywność przeciwzużyciową poszczególnych kompozycji oceniano na podstawie wielkości śladów tarcia. Wyniki pomiarów (średnie dla co najmniej trzech biegów wolnych od błędów grubych) zestawiono w **Tab. 1**.

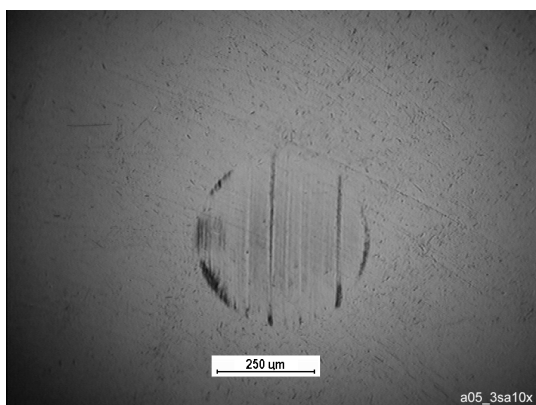
Jak wynika z danych **Tabeli 1**, różnicowanie efektywności dodatków obserwuje się dopiero przy obciążeniu zacierającym, a szczególnie po jego przekroczeniu. Wtedy także daje się zaobserwować wpływ stężenia dodatku w oleju bazowym na wielkość zużycia kulki.

Tabela 1. Zależność średnicy śladu od warunków tarcia oraz rodzaju i stężenia dodatku w oleju bazowym SN 400

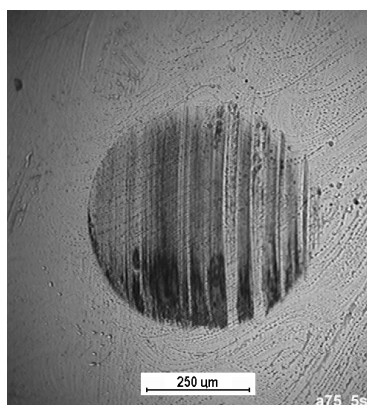
Table 1. The dependence of contact zone diameter on the friction conditions, kind of additive and additive concentration in lubricant

Dodatek D2			Dodatek D3		
Stężenia, [%] wag.	Obciążenie	Średnica śladu, [mm]	Stężenia, [%] wag.	Obciążenie	Średnica śladu, [mm]
0,5	$P_t - 400\text{ N}$	0,46	0,5	$P_t - 400\text{ N}$	0,44
0,5	P_t	0,79	0,5	P_t	0,57
0,5	$P_t + 400\text{ N}$	1,17	0,5	$P_t + 400\text{ N}$	0,87
1,0	$P_t - 400\text{ N}$	0,51	1,0	$P_t - 400\text{ N}$	0,49
1,0	P_t	0,74	1,0	P_t	0,62
1,0	$P_t + 400\text{ N}$	1,13	1,0	$P_t + 400\text{ N}$	0,86
2,0	$P_t - 400\text{ N}$	0,50	2,0	$P_t - 400\text{ N}$	0,48
2,0	P_t	0,57	2,0	P_t	0,61
2,0	$P_t + 400\text{ N}$	1,44	2,0	$P_t + 400\text{ N}$	0,75
2,0	$P_t - 400\text{ N}$	0,53	2,0	$P_t - 400\text{ N}$	0,48
2,0	P_t	0,92	2,0	P_t	0,60
2,0	$P_t + 400\text{ N}$	1,52	2,0	$P_t + 400\text{ N}$	0,66
7,5	$P_t - 400\text{ N}$	0,53	7,5	$P_t - 400\text{ N}$	0,53
7,5	P_t	0,94	7,5	P_t	0,60
7,5	$P_t + 400\text{ N}$	1,17	7,5	$P_t + 400\text{ N}$	0,69

a)



b)

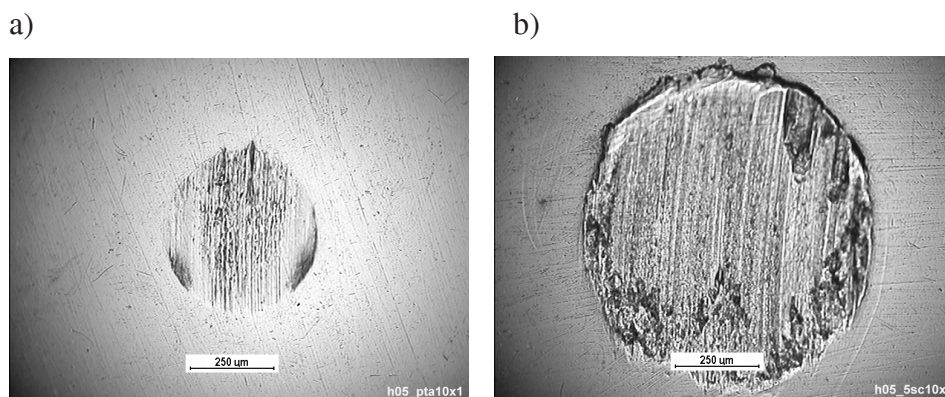


Rys. 1. Obrazy optyczne śladów powstających na powierzchni kontaktu kulek testowych przed osiągnięciem obciążenia zacierającego przy smarowaniu olejem zawierającym: a) 0,5% D2, b) 7,5% D2

Fig. 1. Images of contact zone obtained before scuffing load for balls lubricated with oil compositions with a) 0,5% D2, b) 7,5% D2

Ślady powstające na powierzchni kulek przed osiągnięciem obciążenia zacierającego (**Rys. 1** – obrazy śladów w świetle widzialnym – mikroskopia optyczna) wykazują pewne charakterystyczne cechy. Stanowią je ciemne smugi, układające się zgodnie z kierunkiem tarcia, przy czym są one bardziej intensywne w strefie wejściowej styku. Wyrazistość śladów rośnie wraz ze wzrostem stężenia dodatku. Badania profilograficzne wykazały brak zużycia na powierzchniach objętych tymi śladami. Wskazuje to, że stanowią je zdeponowane pochodne tribochemicznych przekształceń składników środka smarowego.

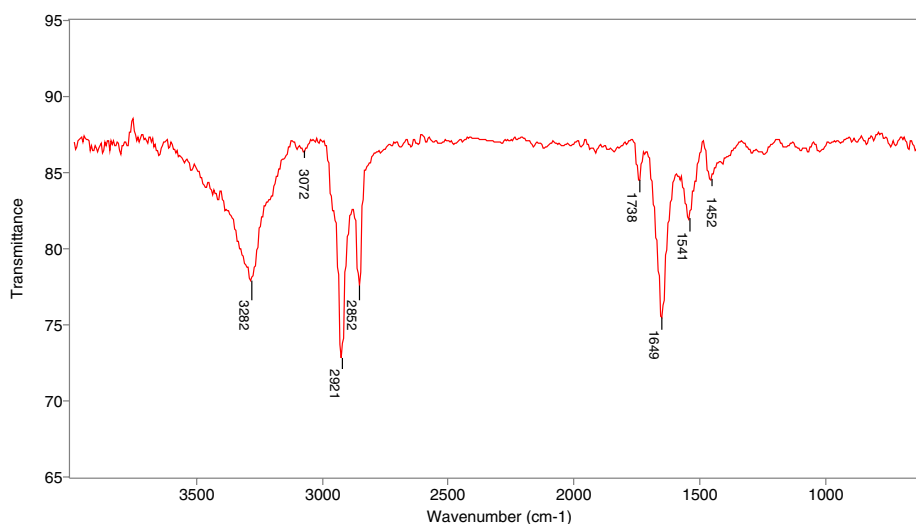
Wyraźne ślady zużycia pojawiają się na powierzchni tarcia po przekroczeniu obciążenia zacierającego – **Rys. 2**. Najpierw zużycie pojawia się w pasie środkowym strefy styku, a więc zgodnie z układem naprężeń, i stopniowo obejmuje całą powierzchnię kontaktu. Na **Rys. 2a** przedstawiono ślad powstający na kulce przy osiągnięciu obciążenia zacierającego, zaś na **Rys. 2b** po osiągnięciu obciążenia większego o 400 N od P_t . Ten ostatni obrazuje typowe zużycie powierzchni tarcia. Zaobserwowana w części przypadków redukcja wielkości śladów zużycia wraz ze wzrostem stężenia dodatku nie zawsze występuje. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że uzyskanie równowagi pomiędzy niszczeniem i odtwarzaniem zmodyfikowanej warstwy wierzchniej, związane z pełnym uaktywnieniem dodatku, wymaga pewnego czasu. Zaś czas ten jest uzależniony od rodzaju i stężenia dodatku.



Rys. 2. Ślad tarcia powstały na kulce smarowanej olejem zawierającym 0,5% dodatku D3: a) w P_t , b) po przekroczeniu P_t

Fig. 2. Images of wear scar on the balls obtained for oil compositions with 0,5% content of D2 additive a) at scuffing load, b) after exceeding of scuffing load

Badania za pomocą FTIRM powierzchni śladów, powstających na kulkach testowych wykazały obecność w nich związków organicznych jedynie przed osiągnięciem obciążenia zacierającego. Na **Rys. 3** przedstawiono przykładowe widmo IR, charakterystyczne dla związków organicznych, zaadsorbowanych w śladach tarcia. Wszystkie widma IR, niezależnie od rodzaju i stężenia dodatku w oleju, miały identyczny charakter. Szczegółowa analiza widm IR nie wykazała obecności wyjściowych dodatków w warstwach substancji organicznych. Może to być wynikiem „przykrycia” ich pasm absorpcji absorpcją bazy olejowej lub przekształceniem dodatków w ich organiczne i nieorganiczne pochodne. Widmo IR wskazuje jednak na dominację w warstwie wierzchniej związków karbonylowych, a także soli kwasów karboksylowych i związków nienasyconych.

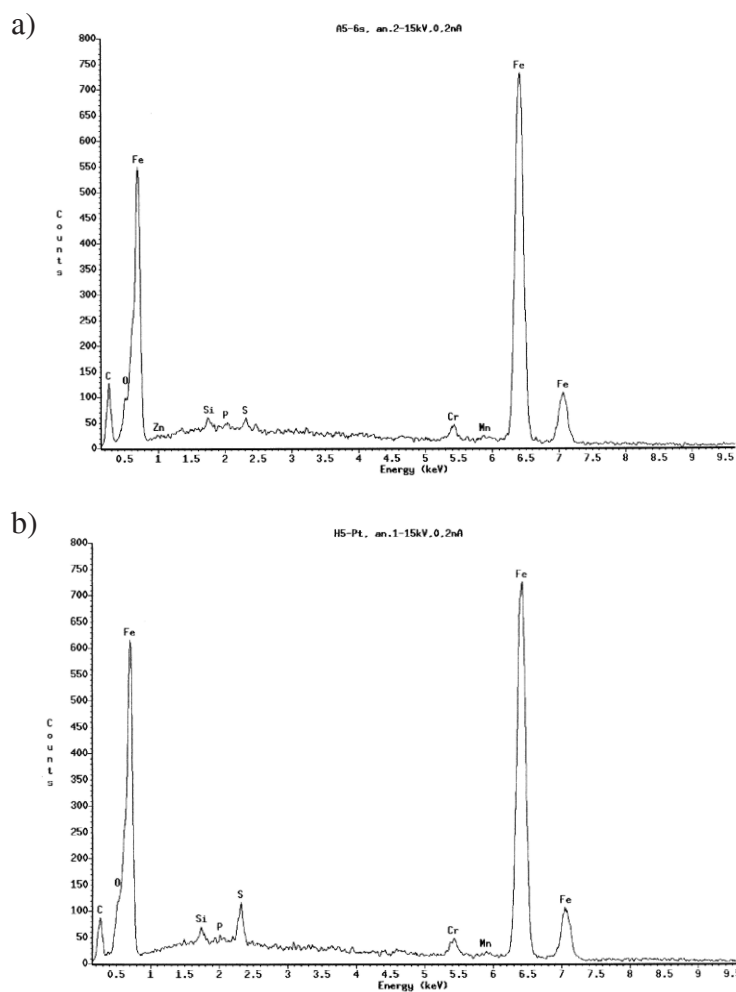


Rys. 3. Widmo IR charakterystyczne dla produktów odłożonych w śladzie tarcia przed przerwaniem filmu smarowego

Fig. 3. IR spectrum of organic products at contact zone before breaking down of lubricating film

Wobec braku substancji organicznych w śladach tarcia po osiągnięciu i przekroczeniu obciążenia zacierającego dalsze badania powierzchni prowadzono za pomocą SEM/EDS. Badaniom poddano ślady powstałe po testach przy zastosowaniu środka smarowego zawierającego 0,5 i 5,0% do-

datków D2 i D3. Na **Rys. 4** przedstawiono przykładowe widma EDS uzyskane ze śladów tarcia, powstałych przy obciążeniu zacierającym. Analiza widm EDS uzyskanych ze śladów tarcia, powstałych przed osiągnięciem P_t wykazała, że wzrostowi stężenia dodatku w oleju towarzyszy zwiększenie ilości pierwiastków aktywnych w śladzie. Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia, że ciemne smugi na powierzchni kulki są produktami pro-

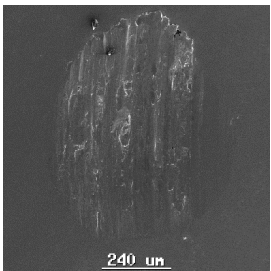
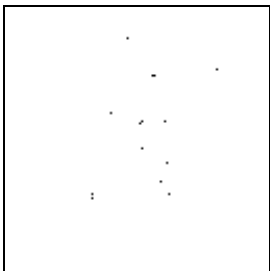
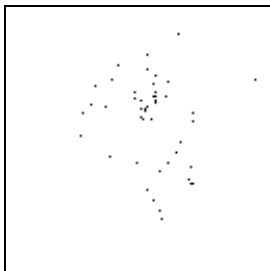
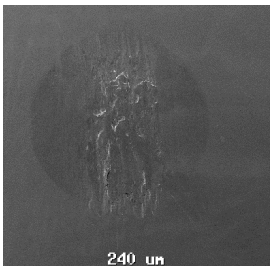
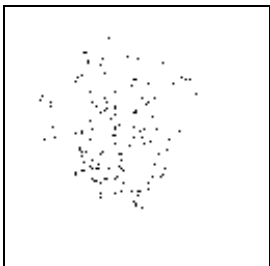
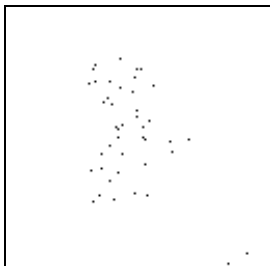


Rys. 4. Widma EDS uzyskane ze śladów tarcia powstałych pod obciążeniem zacierającym dla kompozycji oleju SN 400 z: a) 5% D2, b) 5% D3

Fig. 4. EDS spectra obtained at scuffing load for balls lubricated with oil compositions with: a) 5% D2, b) 5% D3

cesów tribochemicznych. Istotnym stwierdzeniem jest to, że wzrost stężenia dodatku powodował intensyfikację sygnału charakterystycznego dla tlenu. Wskazuje to, że tlen i związki tlenowe odgrywają istotną rolę w tworzeniu warstw ochronnych na powierzchniach tarcia, nawet w obecności tzw. pierwiastków triboaktywnych – siarki i fosforu.

Po osiągnięciu obciążenia zacierającego następuje znaczący wzrost udziału węgla w warstwie wierzchniej strefy tarcia. Zjawisko to można tłumaczyć między innymi przemianami węglowodorów podczas tarcia prowadzącymi aż do powstawania węglików metali [L. 15]. Nie towarzyszy temu jednak wzrost udziału siarki i fosforu w tej warstwie przy smarowaniu węzła z zastosowaniem dodatku D2. Natomiast w obecności dodatku D3 rośnie udział tych pierwiastków w warstwie wierzchniej wraz ze wzrostem obciążenia węzła tarcia. Różnice w sposobie oddziaływania obu kom-

SN 400 + 5% D2		
Obraz SEM	Rozkład S	Rozkład O
		
SN 400 + 5% D3		
Obraz SEM	Rozkład S	Rozkład C
		

Rys. 5. Obrazy SEM i mapy rozkładu pierwiastków w śladach tarcia powstałych przy obciążeniu zacierającym przy smarowaniu olejem zawierającym 5% D2 lub D3

Fig. 5. SEM images of wear scar and elements distribution in the wear-scar surface for 5% concentration of D2 or D3 additives

pozycji smarowych wynikają prawdopodobnie z ich odmiennego składu chemicznego. Dodatek D2 charakteryzuje się mniejszą sumaryczną zawartością pierwiastków aktywnych (14,5% wag. S, 6,8% wag. P) w stosunku do D3 (39,7% wag. S i 0,75% wag. P). Prawdopodobnie warstwy graniczne utworzone z udziałem D2 są cieńsze oraz mniej trwałe i są usuwane podczas zacierania. Powyższe spostrzeżenia potwierdzają także mapy gęstości rozkładu poszczególnych pierwiastków w śladach tarcia zaprezentowane na **Rys. 5**.

W przypadku dodatku D2 zarejestrowanie map rozkładu siarki i tlenu możliwe było jedynie dla śladu powstającego przy obciążeniu zacierającym. Natomiast dla dodatku D3 obecność siarki stwierdzano w różnych fazach procesu tarcia. Znaczne różnice składu chemicznego warstwy wierzchniej znajdują odzwierciedlenie także w strukturze powierzchni tarcia, kształtowanej przy obciążeniu zacierającym. Przy smarowaniu węzła tarcia olejem zawierającym dodatek D2 zachodzi większa deformacja plastyczna powierzchni, niż w obecności dodatku D3. Świadczy to o niższej odporności warstwy wierzchniej, kształtowanej w obecności dodatku D2.

Ślad zużycia po teście, w którym jako środek smarny stosowano 0,5%-ową kompozycję SN 400 z D2 poddano badaniom metodą XPS. W wyniku analizy widm XPS stwierdzono obecność cynku i fosforu (z dodatku) na powierzchni tarcia. Ponadto występuje w nim także tlen i węgiel w ilościach kilkakrotnie większych niż poza śladem tarcia. Nie stwierdzono natomiast obecności siarki. Może to wskazywać, że warstwy związków siarki zostały usunięte z powierzchni tarcia w fazie zacierania. Usunięcie warstwy wierzchniej w wyniku trawienia jonowego wykazało, że pierwiastki charakterystyczne dla dodatku – poza węglem – ułożone są jedynie w niej. W miarę usuwania kolejnych warstw stwierdzono spadek zawartości węgla lecz jego ilość była wyższa niż poza śladem tarcia. Podobnie jak w przypadku węgla, w kolejnych warstwach materiału zmniejszała się także zawartość tlenu. Badanie struktury widm XPS w pasmach charakterystycznych dla żelaza, chromu i manganu wskazało, że w warstwach, w których obecny jest tlen, metale te występują zarówno w postaci wolnej jak i tlenków.

W oparciu o dane uzyskane metodami SEM/EDS, FTIRM oraz XPS można wnioskować, że powierzchnie tarcia były chronione nie tylko przez warstwy utworzone z udziałem pierwiastków triboaktywnych, pochodzących z dodatku, ale także przez związki tlenu i węgla, będące pochodnymi utleniania i przemian składników bazy olejowej i dodatku. Tlen i węgiel

migrują w głąb materiału z powierzchni tarcia i reagują ze składnikami stali w wyniku czego w głębszych warstwach powstają tlenki i węgliki metali, wchodzących w skład stali. Natomiast triboaktywne składniki dodatków, takie jak siarka i fosfor modyfikują warstwę wierzchnią sprzyjając dyssypacji energii tarcia. Fakty te wskazują na kluczową rolę tlenu i węgla w kształtowaniu właściwości powierzchni tarcia, nawet w obecności typowych pierwiastków triboaktywnych.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że związki wchodzące w skład środków smarowych ulegają przemianom tribochemicznym na skutek tarcia, modyfikując powierzchnie tarcia w wyniku reakcji ze składnikami stali. Modyfikacja powierzchni w strefie styku następuje jeszcze przed osiągnięciem obciążenia zacierającego. Polega ona na wytworzeniu na powierzchni warstwy składającej się z mieszaniny substancji organicznych i nieorganicznych, będących pochodnymi pierwiastków aktywnych z dodatku smarnego oraz produktów oksydacji węglowodorów wchodzących w skład środka smarowego. Prawdopodobnie tej warstwie można przypisać ochronę węzła w fazie smarowania HD i EHD. Wzrost stężenia tlenu w warstwie wierzchniej wraz ze zwiększeniem stężenia dodatku triboaktywnego, świadczy o istotnym udziale tlenu w kształtowaniu warstw ochronnych na powierzchni tarcia. Można przypuszczać, że tlen i jego związki są prekursorami tribochemicznych przemian warstwy wierzchniej. Stwierdzono także, że w momencie osiągnięcia obciążenia zacierającego (przerwanie filmu smarowego) gwałtownie rośnie udział węgla w warstwie wierzchniej. Świadczy to o jego istotnym udziale w modyfikacji warstwy wierzchniej.

LITERATURA

1. Kałdoński T.: Tribologia i płyny eksploatacyjne. Cz. 1. Wybrane problemy tribologii. WAT, Warszawa 1995.
2. Dowson D., Higginson G. R.: A numerical solution to the elastohydrodynamic problem. *Journal of Mechanical Engineering Science* 1959, **1** (1), 6–15.
3. Nosal S.: Tribologiczne aspekty zacierania węzłów ślizgowych. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998.
4. Bhushan B. (red.): *Modern Tribology Handbook. Vol. I, Principles of Tribology*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington 2001.

5. Chichinadze A. V. (red.): *Osnovy tribologii (trenie, iznos, smazka)*. Nauka i Tekhnika, Moskva 1995.
6. Guangteng G., Spikes H. A.: Boundary Film Formation by Lubricant Base Fluids. *Tribology Transaction* 1996, 39 (2), 448–454.
7. Spikes H. A., Olver A. V.: Basics of Mixed Lubrication. *Materiały konferencyjne: 13th International Colloquium Tribology*, Esslingen 2002, 19–29.
8. Liston T. V.: Engine lubricant additives, what they are and how they function. *Lubrication Engineering* 1992, vol. 48, nr 5, 389–397.
9. 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.
10. Stachowiak G. W., Batchelor A. W.: *Engineering tribology*. Elsevier, London, New York, Tokyo, Amsterdam 1993.
11. 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.
12. Piekoszewski W., Szczerek M., Tuszyński W.: Method for Scuffing Propagation Assessment. *Tribotest Journal* 2001, 7–3, 219–227.
13. Matuszewska A., Grądkowski M., Szczerek M.: Wpływ aktywnych pierwiastków w dodatkach AW/EP na trwałość warstwy granicznej i wierzchniej. *Tribologia* 2002, 2, 447–460.
14. Matuszewska A., Grądkowski M.: Oddziaływanie dodatków typu AW/EP na wybrane właściwości systemu tribologicznego. Przyjęty do druku w 1/2003 *Problemów Eksploatacji*.
15. Makowska M.: *Badanie tribochemicznych przemian węglowodorów alifatycznych w warunkach tarcia (rozprawa doktorska)*. Uniwersytet Łódzki, Wydział Fizyki i Chemii, Łódź 2001.

Recenzent:
Witold PIEKOSZEWSKI

Summary

The authors investigated the influence of AW/EP additive compositions in mineral base oil on the changes of a surface layer under scuffing conditions. The tribological tests were carried out with the use of four-ball extreme-pressure tester employing a method with continuously increasing of load. The runs have been stopped at scuffing load (P_s) and at loads about 400 N higher and lower from P_s . The analyses of surface were performed with the use of IR microspectrophotometry, scanning electron microscopy with energy dispersion spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. It has been stated that the

tribochemical reactions of steel surface and lubricant proceed at loads lower from a scuffing load. The protective layers are formed on the surface layer as a result of these reactions. The protective layers are removed during scuffing and surface layer undergoes a radical change at contact zone. The oxygen and carbon plays an important role in these processes.