

**Marek JAŁBRZYKOWSKI¹⁾, Dariusz BIELIŃSKI²⁾,
Jan R. DĄBROWSKI¹⁾**

¹⁾ Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, Katedra Materiałoznawstwa

²⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Polimerów

ODDZIAŁYWANIE SIARKOORGANICZNYCH DODATKÓW SMAROWYCH Z WARSTWĄ WIERZCHNIĄ OCYNKOWANYCH BLACH KAROSERYJNYCH

Słowa kluczowe

Tarcie, zużycie, tłoczenie blach, dodatki siarkoorganiczne.

Key words

Friction, wear, sheet metal forming, sulphur additives.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki fizykochemicznych oddziaływań dodatków smarowych z powierzchnią tarcia ocynkowanych blach karoseryjnych. Testy tribologiczne prowadzono za pomocą aparatu trzpień/tarcza. W badaniach wykorzystano blachę karoseryjną ocynkowaną elektrolitycznie oraz modelową kompozycję smarową z handlowym, siarkoorganicznym dodatkiem EP. W celu oceny właściwości tribologicznych badanego dodatku przeprowadzono analizę porównawczą przygotowanej kompozycji w odniesieniu do oleju bazowego. Stwierdzono brak oczekiwanej efektywności tribologicznej modelowej kompozycji smarowej.

Wykonano badania fizykochemiczne interakcji dodatku siarkoorganicznego z cynkiem. Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe powierzchni tarcia oraz próbek po badaniach deriwatograficznych. Wykonano analizę składu chemicznego oraz badania nanotwardości powierzchni trących.

WSTĘP

Wysokie wymagania, dotyczące jakości powierzchni wyrobów tłoczonych są możliwe do spełnienia głównie poprzez dobór odpowiednich smarów

technologicznych [1, 2, 3]. Skuteczne oddzielenie powierzchni trących obniża opory tarcia występujące w obszarach kontaktowych narzędzia i wytłoczki, oraz zapobiega powstawaniu m.in.: "narostów" na narzędziu. Ma to wpływ na stan warstwy wierzchniej narzędzi i wytłoczek [2,3].

W celu uzyskania oleju smarowego o żądanych właściwościach, do bazy olejowej dodawane są odpowiednie związki uszlachetniające, polepszające właściwości użytkowe smarów. Największe zastosowanie w praktyce znalazły dodatki typu EP. Są to związki chemiczne zawierające pierwiastki łatwo reagujące chemicznie z metalicznym podłożem (S, P, O), zwłaszcza w warunkach wysokiej temperatury i dużych nacisków jednostkowych w strefie tarcia [6]. W wyniku przemian chemicznych substancji smarowych, na powierzchniach granicznych podczas tarcia, tworzą się warstewki reakcyjne - nowe fazy przylegające do powierzchni tarcia [6,7,8]. Działają one jak stały film smarny, mogący przenieść duże naciski, nie dopuszczając do bezpośredniego styku metalicznego [6,7].

Należy przy tym mieć na uwadze, że twarde i kruche produkty tych przemian mogą niekorzystnie wpływać na parametry tarcia i zużycia.

Warto tutaj zwrócić uwagę na fakt, iż typowe dodatki EP zawierające związki siarki i fosforu uważane są za najbardziej efektywne tribologicznie - w kierunku obniżania oporów ruchu i zużycia. W przypadku tłoczenia blach karoseryjnych efekt ten rejestrowano głównie podczas tarcia z udziałem blach nieocynkowanych [9]. Jak później wykazały badania tribologiczne, zrealizowane w ramach współpracy Katedry Materiałoznawstwa Politechniki Białostockiej z Tłocznia Daewoo-FSO S.A. w Warszawie, smary z dodatkami EP, niestety nie wykazywały oczekiwanej efektywności tribologicznej podczas tarcia blach ocynkowanych.

Należy przy tym dodać, że smary technologiczne obok znaczącej roli w kształtowaniu jakości warstwy wierzchniej detali, mogą wpływać na modyfikację warstw wierzchnich narzędzi. Ma to duże znaczenie, szczególnie z uwagi na trwałość, niezawodność i koszt drogich narzędzi.

Wydaje się, że brak efektywności tribologicznej smarów z dodatkami siarkoorganicznymi podczas tarcia blach ocynkowanych, w dużym stopniu jest związany z charakterem przemian fizykochemicznych w strefie tarcia. Wyjaśnienie tego zagadnienia jest podstawowym celem niniejszej pracy.

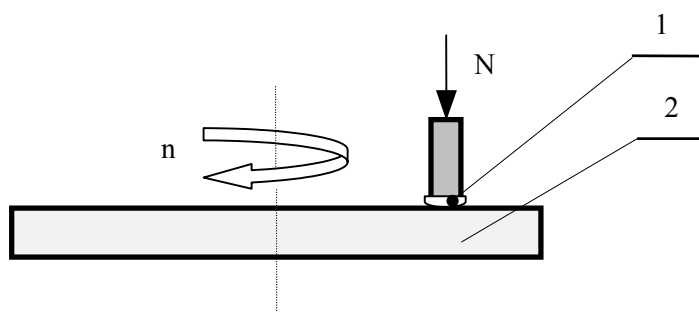
MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Do badań wykorzystano próbki blachy karoseryjnej produkowanej w Hucie im. T. Sendzimira S.A. w Krakowie oraz kompozycję smarową na bazie oleju SN150, z dodatkiem siarkoorganicznym stosowanym w handlowych smarach do tłoczenia. Przeciwpróbki stanowiły tarcze ze stali NC6.

Badania tribologiczne wykonano za pomocą aparatu trzpień/tarcza. Schemat węzła tarcia aparatu oraz parametry badań przedstawiono na rys. 1.

Parametry badań :

Nacisk jednostkowy: $p = 1-16 \text{ MPa}$, prędkość ślizgania: $v = 0,15 \text{ m/s}$,
 czas tarcia: $t = 5 \text{ min} - 3\text{h}$.



Rys. 1. Węzeł tarcia aparatu trzpień/tarcza: 1- próbka (blacha karoseryjna),
 2- przeciwpróbka (tarcza NC6)

Fig. 1. The knot of the friction of apparatus pin on disc: 1- sample (car body sheet),
 2- counter-sample (disc NC6)

Oznaczenia substancji smarowych oraz dane materiałowe elementów pary trącej podano poniżej.

Substancje smarowe:

- olej bazowy
 - SN150, - **OB**;
- modelowa kompozycja smarowa (zawartość dodatku 1 % mas):
 - OB + dodatek siarkowy $C_{12}-S_5-C_{12}$, (S_5), - **OB+S5**.

Tabela 1. Dane materiałowe elementów pary trącej

	Próbka (blacha karoseryjna)	Przeciwpróbka (tarcza)
Oznaczenie	IaSBwgZE _{7,5/7,5}	-
Materiał	0,8 J	NC6
Wymiary [mm]	$\phi 5,6 \times 0,8$	$\phi 25 \times 7$

W celu poznania charakteru oddziaływań dodatku S5 z cynkiem wykonano badania deriwatograficzne za pomocą aparatu typu: Paulik- Paulik- Erdey, przy rosnącej liniowo temperaturze pieca od 25 do 500°C oraz prędkości

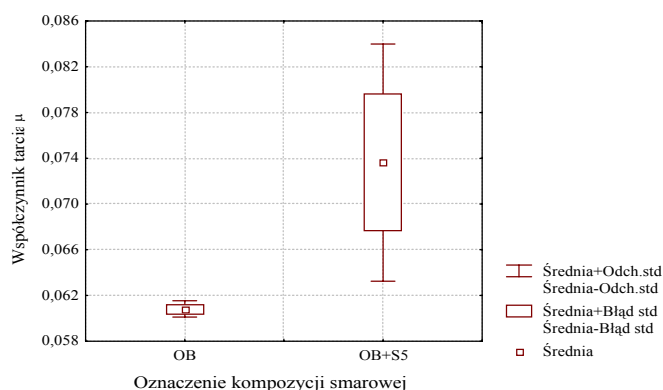
grzania 5°C/min. Wsad do pieca zawierał 250 mg proszku cynku oraz 250 mg dodatku S5.

Po badaniach tribologicznych i deriwatograficznych prowadzono obserwacje mikroskopowe próbek za pomocą mikroskopu skaningowego HITACH S 3000N z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej „Vantage di”. Po obserwacjach mikroskopowych wykonano dodatkowo badania nanotwardości. Pomiaru nanotwardości dokonano za pomocą urządzenia Nanotest 600 firmy Micromaterials, wyposażonego w diamentowy penetrator o geometrii Berkovitcha. Nanotwardość mierzono dla ustalonego wcześniej (w obserwacjach za pomocą mikroskopu skaningowego) miejsca, w odstępach co 5 µm (10 kolumn po 20 pomiarów w kolumnie).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wyniki badań przedstawione na rys. 2 potwierdzają słabą efektywność tribologiczną kompozycji smarowej z dodatkiem S5 przy tarcu blach ocynkowanych. W przypadku blach nieocynkowanych uzyskiwano znacznie mniejsze wartości współczynnika tarcia dla kompozycji z dodatkami siarkowymi w porównaniu do czystego oleju bazowego [9].

Mając na uwadze chemiczną reaktywność badanego dodatku, postanowiono wykonać obserwacje mikroskopowe z jednoczesną mikroanalizą rentgenowską powierzchni próbek po tarcu.



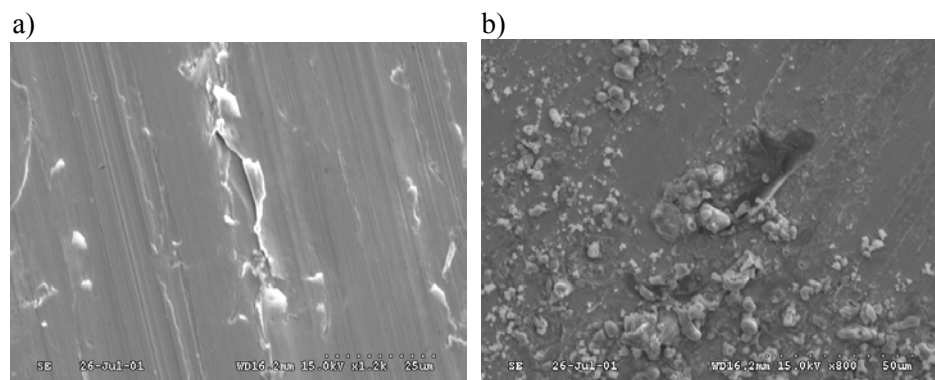
Rys. 2. Średnie wartości współczynnika tarcia w obecności badanych smarów, (p = 8 MPa, t = 3 h)

Fig. 2. Average values of the coefficient of friction in presence of studied lubricants, (p = 8 MPa, t = 3 h)

Jak wynika z tych badań, na powierzchni blachy po tarcu w środowisku OB+S5, stwierdzono obecność bardzo drobnych cząstek (rys. 3b). Na podstawie

analizy składu chemicznego, można sądzić, że są to związki chemiczne siarki i tlenu z cynkiem i żelazem (rys. 4b). Produkty tych reakcji, o wysokiej twardości w porównaniu z cynkiem, wciskane są w powierzchniowe warstewki cynku, tworząc swoistą „tarczę ścierną”.

Obecności takich obszarów ściernych nie stwierdzono w przypadku tarcia w środowisku oleju bazowego (rys. 3a). W tym przypadku nie dochodziło do reakcji smaru z powierzchnią ocynkowanej blachy (rys. 4a), a zużywanie warstw cynku przebiegało według innego mechanizmu.



Rys. 3. Widok powierzchni blachy po tarcniu ($p=1$ MPa, $t=60$ min): a) olej OB, b) kompozycja OB+S5

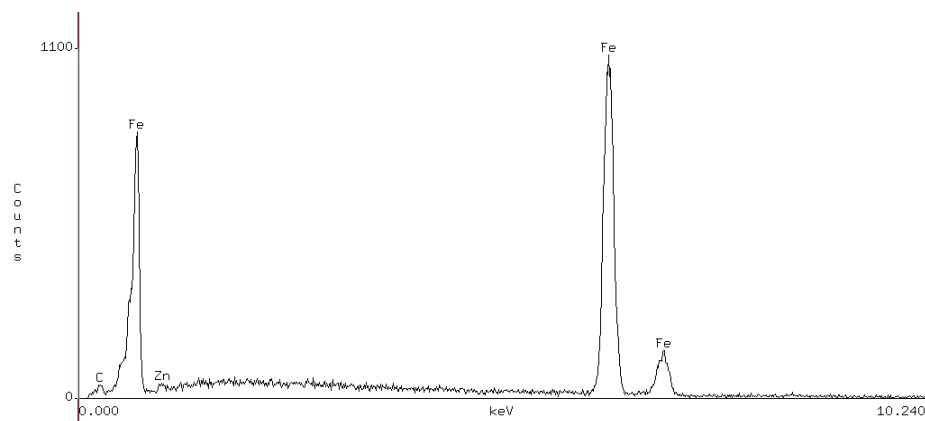
Fig. 3. The view of surface of sheet metal after friction ($p=1$ MPa, $t=60$ min): a) oil OB, b) composition OB+S5

W celu lepszego poznania przemian fizykochemicznych dodatku S5 na powierzchniowej warstwie cynku zbadano oddziaływanie siarczku z cynkiem. Przykładowe wyniki badań deriwatograficznych przedstawiono na rys. 5. Na krzywej DTA zaznaczono trzy charakterystyczne punkty (1, 2, 3) odpowiadające przemianom endotermicznym. Po przeanalizowaniu uzyskanych wyników stwierdzono, że punkt 1 odpowiada częściowemu rozkładowi dodatku, a 2 reakcjom oksydacyjno-redukcyjnym sulfidów. W punkcie 3 następuje topnienie cynku. Analiza chemiczna produktów tych reakcji wyraźnie wskazuje na możliwość tworzenia siarczków i siarczanów cynku. Znacznie większa twardość tych związków w porównaniu z cynkiem może w dużym stopniu wpływać, na warunki tarcia ocynkowanych blach w obecności smarów z dodatkami siarkoorganicznymi.

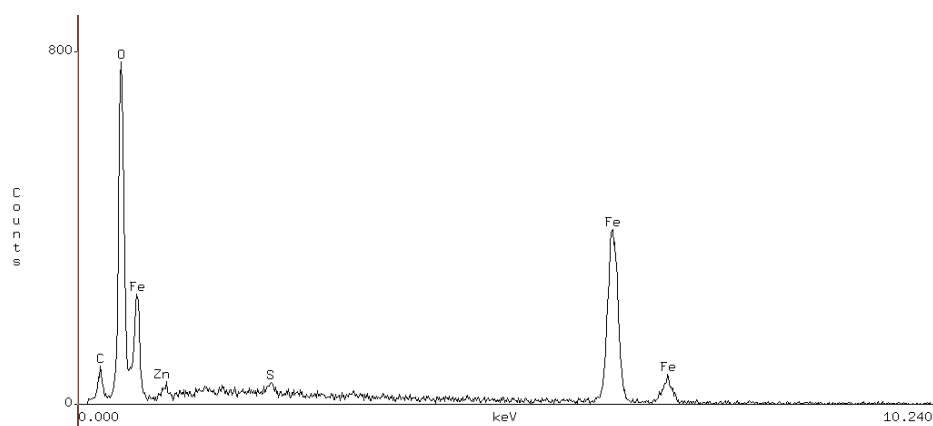
Na rys. 6 przedstawiono wyniki badań nanotwardości wybranych obszarów powierzchni tarcia. Pomiarów te prowadzono w obszarach największych skupisk produktów zużycia, które wcześniej wytypowano

w obserwacjach mikroskopowych. Zamieszczone na rys.6 dane, potwierdzają że powstające na powierzchni tarcia w obecności substancji OB+S5 produkty są twarde. Ich rzeczywista twardość może być dużo większa od zmierzonej, ze względu na to, że pomiarów dokonywano na miękkim cynkowym podłożu. Nie jest to bez znaczenia, gdyż działając jak ścierniwo mogą intensyfikować wtórne procesy zużyciowe powierzchni współpracujących elementów.

a)

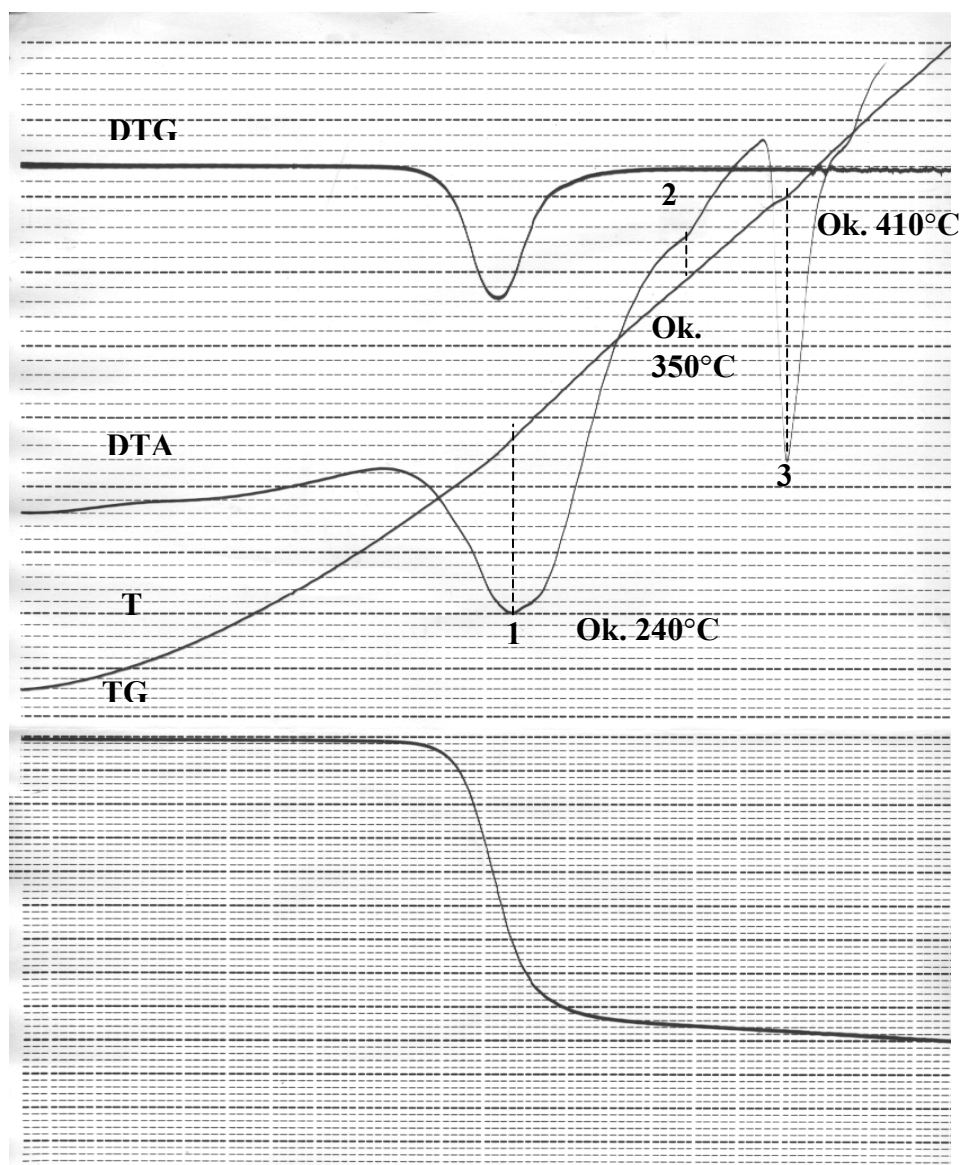


b)



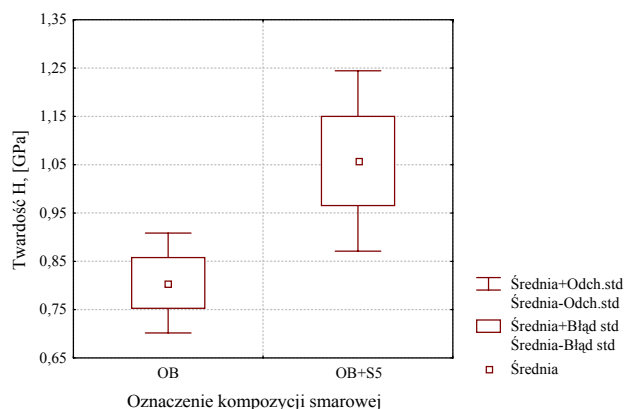
Rys. 4. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej powierzchni próbek po tarcia w środowisku: a) OB, b) OB+S5

Fig. 4. The results of X-ray microanalysis of surface of samples after the friction in environment: and) OB, b) OB+S5



Rys. 5. Derivatogram dla wsadu: proszek cynku + dodatek siarczkowy S5 (temp. max 500°C, prędkości grzania 5°C/min)

Fig. 5. Derivatogram for the batch: powder of zinc + sulphur addition S5 (temp. max 500°C, speeds of heating 5°C/min)



Rys. 6. Wyniki badań nanotwardości powierzchni próbek po tarcii
Fig. 6. The results of the investigations of nanohardness of surface of samples after friction

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Uzyskane w pracy wyniki, wskazują na mało efektywne tribologicznie działanie siarkoorganicznego dodatku EP przy tarcii z udziałem ocynkowanych elektrolitycznie blach karoseryjnych. Może to być wynikiem przemian chemicznych dodatku siarkoorganicznego w strefie tarcia i tworzenia produktów reakcji składników smaru z powierzchnią ocynkowanej blachy. Prowadzi to do powstawania twardych produktów zużycia, które działają jak materiał ścierny i zwiększają opory ruchu w obszarach kontaktu współpracujących elementów. W przypadku tarcia z udziałem oleju bazowego stwierdzono tylko łuszczenie się (lub odrywanie) warstw cynku. Możliwe jest ich nanoszenie na inne obszary próbki bądź przeciwpółki. Jednocześnie z uwagi na małą wytrzymałość cynku na ścinanie tworzy on swoista warstwę smarową, obniżając skutecznie wartość współczynnika tarcia w strefie kontaktu.

Analizując uzyskane wyniki badań można sformułować następujące ogólne wnioski:

1. W przypadku tarcia ocynkowanych elektrolitycznie blach karoseryjnych lepsze charakterystyki tribologiczne uzyskuje się dla oleju bazowego w porównaniu do kompozycji smarowej z siarkoorganicznym dodatkiem EP.
2. Uzyskane różnice w wartościach współczynnika tarcia mogą być wynikiem odmiennych mechanizmów zużywania się wierzchnich warstw cynku, w zależności od rodzaju środka smarnego biorącego udział w procesie.

3. Wyniki badań deriwatograficznych oraz analiza składu chemicznego potwierdzają możliwość powstawania produktów reakcji związków siarki z powierzchnią ocynkowanej blachy.
4. Jak wykazały badania nanotwardości powstające produkty reakcji, w zależności od zastosowanego środka smarowego, mogą charakteryzować się zróżnicowaną twardością.

LITERATURA

1. Gierzyńska-Dolna M.: „Problemy tribologiczne w procesach obróbki plastycznej”, *Tribologia*, Nr 5, 1996, s. 548-560.
2. Dąbrowski J.R., Gierzyńska-Dolna M., Jałbrzykowski M.: „Zagadnienia doboru smarów do tłoczenia blach karoseryjnych”, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Mechanika z. 85*, 1996, s. 51-56.
3. Dąbrowski J.R., Jałbrzykowski M.: „Zagadnienia metodyczne oceny właściwości użytkowych smarów do tłoczenia blach karoseryjnych”, *Tribologia*, Nr 5-6, 1997, s. 568-575.
4. Radtke H.: „Die Schmierstoffanwendung bei der Blechumformung”, *Blech*, 1989, Jg.36, H.12, s. 959-963.
5. Salam H.: „Schmierwirkung verschiedener Schmierstoffe beim Tiefziehen von Feinblechen“, *Blech*, 1984, Jg.31, H. 7/8, s. 273-277.
6. Dąbrowski J.R., Firkowski A., Gierzyńska M.: „Ciecze obróbkowe do skrawania metali”, *WNT*, Warszawa 1988.
7. Dąbrowski J. R.: „Reaktywność chemiczna substancji smarowych”, *Tribologia*, Nr 2, 1986, s. 15-18.
8. Czupryk W.: „Wstępna ocena wpływu wtórnego oddziaływania tlenków metali na wielkość zużycia tribologicznego”, *Tribologia*, Nr 3, 1996, s. 271-279.
9. Jałbrzykowski M.: „Wpływ dodatków smarowych na tarcie i zużycie blach karoseryjnych w badaniach modelowych”, *Problemy Eksploatacji*, Nr 3, 2000, s. 67-79.

The influence of sulphur additive lubricants with surface layer of car body sheets with coated zinc

Abstract

In this paper the outcomes of the physico-chemical influences of lubricating additives with the friction surface of galvanized car body sheets were introduced. Tribological tests were conducted with the use of apparatus pin on disc. In investigations electrogalvanized car body sheets as well as model lubricating composition with typical addition EP were used. In order to estimate the tribological properties of studied addition the comparative analysis of prepared composition referring to base oil. Are ascertained the lack of expected tribological effectiveness of model lubricating composition was established.

The physico-chemical investigation of interaction of sulphur additions with zinc were done. Microscopic observations of friction surface as well as samples were conducted after derivatographic investigations. The analysis of the chemical warehouse as well as the investigations of nanohardness of friction surface was done.