

Ewa PAWELEC*, Elżbieta SIWIEC*

WPLYW DODATKÓW CHO NA ZMIANĘ SKŁADU WARSTWY WIERZCHNIEJ ŚLADU TARCIA

THE INFLUENCE OF CHO ADDITIVES ON THE SURFACE LAYER

Słowa kluczowe:

dodatki CHO, kompozycje olejowe, właściwości przeciwzużyciowe, warstwa wierzchnia, widmo IR.

Key words:

CHO additives, oil compositions, antiwear properties, surface layer, IR spectrum

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badania wpływu dodatków CHO, rozpuszczonych w oleju PAO4 i oleju Priolube, na zmianę składu warstwy wierzchniej śladu zużycia po testach tribologicznych w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia. W tym celu wykonano analizy z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z mikroanalizą rentgenowską (SEM/EDS), spektroskopii FTIR i Ramana.

* Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

W śladach tarcia stwierdzono większą niż to wynika ze składu stali zawartość węgla i tlenu, co może świadczyć o powstawaniu podczas tarcia związków organicznych zabezpieczających węzeł tarcia przed zużyciem.

WPROWADZENIE

Niebezpiecznym i powszechnie występującym źródłem skażenia środowiska naturalnego są produkty smarowe oparte w głównej mierze na ropopochodnych komponentach. To spowodowało, że wiodące ośrodki badawcze w kraju i na świecie zajmują się problematyką zmniejszenia uciążliwości ekologicznej wytwarzania, eksploatacji i utylizacji środków smarowych. Konieczne jest zatem poszukiwanie nietoksycznych i biodegradowalnych komponentów które umożliwią otrzymanie produktów o właściwościach zapewniających minimalne zużycie w węzłach tarcia o zróżnicowanych wymuszeniach.

Jako ekologiczną bazę olejową stosuje się oleje syntetyczne, np. poliglikole, węglowodory, estry kwasów dikarboksylowych i monoalkoholi [L. 1, 2]. Poziom właściwości reologicznych i eksploatacyjnych kompozycji otrzymanych z ich udziałem w wielu zastosowaniach jest niewystarczający i wymaga wprowadzenia dodatków uszlachetniających. Od nowoczesnych dodatków wymaga się, aby spełniały wymagania związane z ochroną środowiska, które obejmują brak siarki, chloru, azotynów i metali, klasę szkodliwości dla wody maksimum WGK1 oraz dużą zdolność do biodegradacji [L. 3]. Wiadomo, że pożądanymi składnikami substancji smarowej w warunkach tarcia granicznego są kwasy tłuszczowe, alkohole i estry [L. 4, 5]. Stwarza to możliwość zastąpienia klasycznych dodatków smarnych, przyjaznymi ekologicznie dodatkami, niezawierającymi szkodliwych dla środowiska pierwiastków, przynajmniej w tych systemach technicznych, w których zastosowany środek smarowy oparty jest na nietoksycznych, biodegradowalnych bazach olejowych.

Trwałość i niezawodność pracy systemów tribologicznych jest w głównej mierze wynikiem interakcji występującej pomiędzy składnikami środka smarowego i materiałem węzła tarcia. Charakter tych oddziaływań zależy zarówno od zawartości aktywnych składników środka smarowego, jak i wymuszeń panujących w smarowanym węźle. Procesy fizyczne i chemiczne zachodzące w warunkach eksploatacji modyfikują warstwę wierzchnią powierzchni trących, co w efekcie prowadzi do powstania eksploatacyjnej warstwy wierzchniej odpowiedzialnej za przebieg procesów tarcia i zużycia [L. 6–8].

Celem pracy było zbadanie wpływu dodatków CHO (zawierających w swoich strukturach wyłącznie węgiel, wodór, tlen) rozpuszczonych w oleju PAO4 i oleju Priolube na zmianę składu warstwy wierzchniej śladu tarcia po testach tribologicznych prowadzonych w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia.

PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

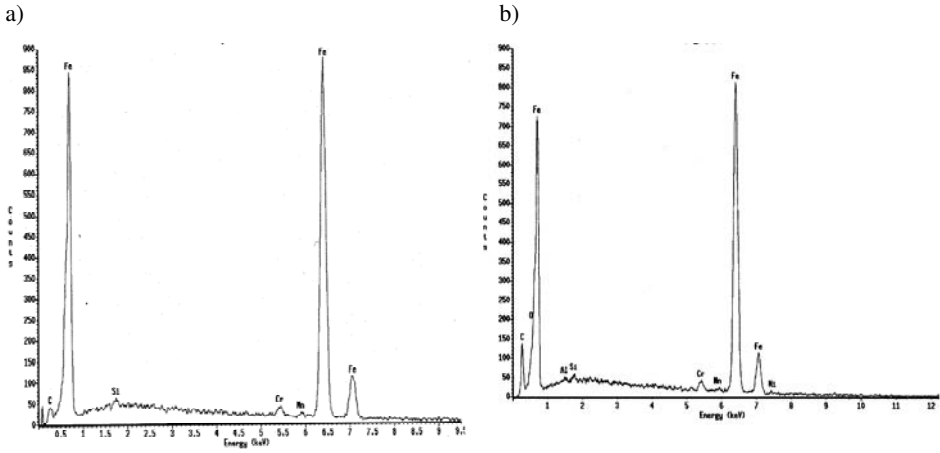
Badaniom tribologicznym poddano kompozycje smarowe otrzymane na bazie olejów syntetycznych: Priolube (poliestrowy) i PAO4 (poli(α)olefinowy), w których rozpuszczono biododatek otrzymany ze szlamów pohydratacyjnych oleju rzepakowego [L. 6] w stężeniu 1%, 2%, 5% wag. Kompozycje z udziałem dodatku oznaczono S, a wartość liczbową obok symbolu wskazuje na procentową zawartość w kompozycji. Otrzymane kompozycje poddano badaniom na aparacie 4-kulowym zgodnie z metodyką zawartą w PN-76/C-04147, z modyfikacją opisaną w WTWT – 94/MPS-025 przy zachowaniu następujących warunków: obciążenie – 392 N, czas – 3600 s, prędkość obrotowa – 500 obr./min. Dla każdej kompozycji przeprowadzano 3 biegi badawcze, po zakończeniu demontowano węzeł tarcia i kulki myto w myjce ultradźwiękowej w n-heksanie i osuszono. Przedmiotem badań były warstwy wierzchnie śladu tarcia po testach w obecności kompozycji olejowych z dodatkiem i bez dodatku. Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej ze spektrometrią rentgenowską z dyspersją energii (SEM/EDS), spektroskopii FTIR i Ramana zbadano skład chemiczny warstw wierzchnich śladu tarcia.

Ilościową i jakościową analizę pierwiastków znajdujących się w śladzie tarcia wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego firmy Hitachi z mikroanalizatorem rentgenowskim Voyager 3050. Analiza charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pozwoliła na określenie rozmieszczenia pierwiastków w badanym obszarze [L. 9, 10].

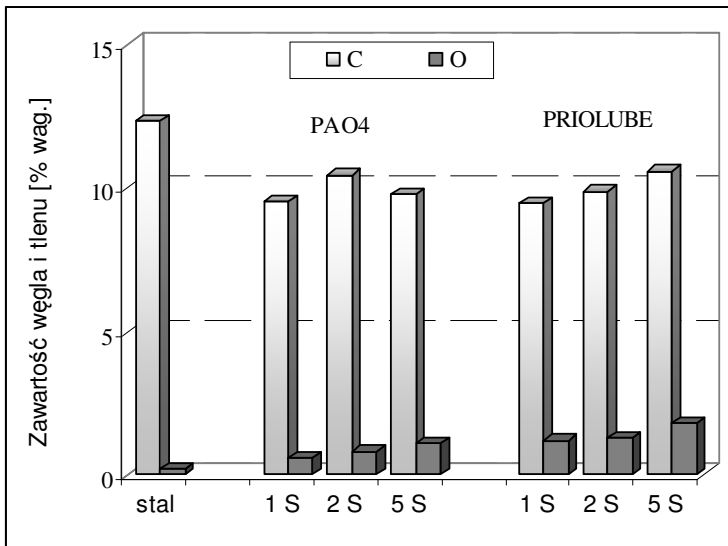
Badania śladów zużycia przeprowadzono z wykorzystaniem technik mapowania w podczerwieni (FTIR) oraz Ramana. Badania metodą mapowania FTIR wykonano za pomocą spektrofotometru FTIR 6200 firmy Jasco. Widma rejestrowano techniką odbiciową z użyciem kryształu z selenku cynku w zakresie spektralnym $4000\div 550\text{ cm}^{-1}$, przy rozdzielczości – 4 cm^{-1} . Widma Ramana oraz mapy ramanowskie zostały zarejestrowane z użyciem spektrometru Raman NRS-5100 (prod. Jasco, Japonia), wyposażonego w mikroskop konfokalny z wbudowaną kamerą obserwacyjną CMOS. Laserową wiązkę wzbudzającą o długości fali 532 nm ogniskowano za pomocą obiektywu optycznego 20x. Interpretację otrzymanych widm prowadzono w oparciu o tablice korelacyjne i dane literaturowe [L. 11, 14].

WYNIKI BADAŃ

Badaniom poddano elementy węzły tarcia po teście w obecności kompozycji na bazie oleju PAO4 i oleju Priolube zawierające dodatek S w stężeniu 1%, 2% i 5%. Na Rys. 1 przedstawiono przykładowe widmo EDS powierzchni kulki przed testem (1a) i po teście w obecności kompozycji zawierającej 2% dodatku S w oleju PAO4 (Rys. 1b). Kompozycja ta charakteryzowała się najlepszymi właściwościami przeciwzużyciowym [L. 12].



Rys. 1. Widmo EDS z powierzchni stali: a) przed testem, b) po teście z udziałem kompozycji olejowej
Fig. 1. EDS spectra of the surface of the steel: a) before the test, b) after the tribological tests with oil compositions



Rys 2. Zawartość węgla i tlenu w stali i w warstwie wierzchniej śladów zużycia kulek po testach tribologicznych z udziałem kompozycji olejowych
Fig. 2. The content of carbon and oxygen in the steel and in the surface layer in the wear ball after the tribological tests with oil compositions

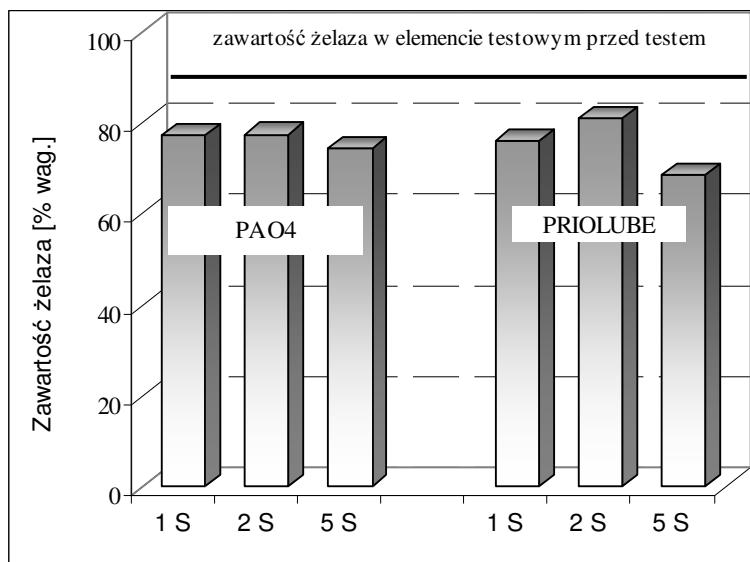
W widmie z powierzchni stali przed testem stwierdzono obecność wyraźnych sygnałów pochodzących od pierwiastków wchodzących w skład stali, tj. żelaza (0,705 keV i 6,403 keV), węgla (0,282 keV) oraz krzemu, chromu, man-

ganu i glinu (łączny udział atomowy tych pierwiastków nie przekracza 2%). Przedstawione widmo stanowi punkt odniesienia dla analizy dalszych wyników badań EDS.

Z przedstawionych danych wynika, że we wszystkich przypadkach stwierdzono większą niż wynika to ze składu stali obecność węgla oraz tlenu (0,523 keV). Występujące różnice w składzie pierwiastkowym śladów tarcia na kulkach smarowanych produktami z dodatkiem CHO przedstawiono na **Rys. 2**.

Z przedstawionych danych wynika, że udział tlenu rośnie wraz ze stężeniem dodatku S w olejach bazowych. Zawartość węgla jest we wszystkich badanych przypadkach porównywalna (ok. 9÷10% wag.) – niższa o ok. 30% niż w próbce wyjściowej. Wyrażna przewaga ilościowa węgla nad tlenem sugeruje, że ilość tlenowych związków organicznych, mogących korzystnie wpływać na ochronę powierzchni tarcia, jest ograniczona. Potwierdzeniem tego mogą być wyniki badań tribologicznych [**L. 9**] kompozycji smarowych PRIOLUBE+S (wyjątek: PRIOLUBE+5%S) – zużycie elementów podczas tarcia badanymi kompozycjami było duże.

We wszystkich przypadkach obserwuje się także zmniejszenie w stosunku do stali udziału żelaza w warstwie wierzchniej śladu zużycia (**Rys. 3**). Może to świadczyć o powstawaniu tlenków lub produktów organicznych, przykrywających powierzchnię stali w śladzie tarcia i tym samym osłabiających sygnał pochodzący od żelaza.

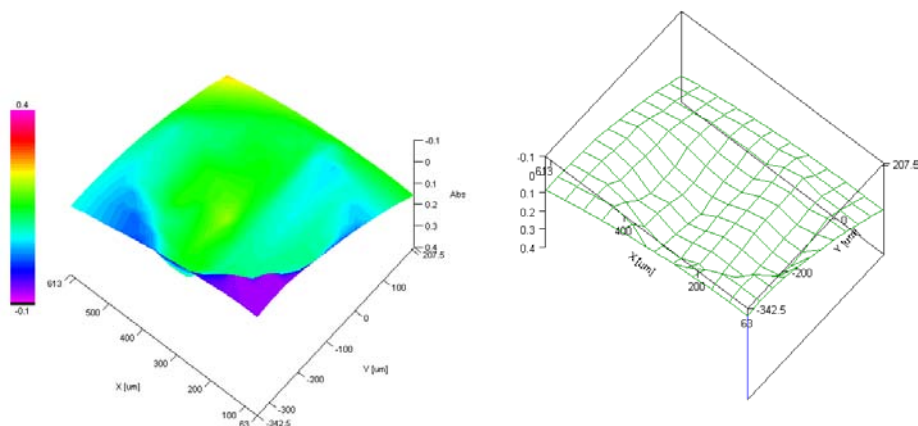


Rys. 3. Zawartość żelaza w warstwie wierzchniej śladów zużycia kulek po testach tribologicznych z udziałem kompozycji olejowych

Fig. 3. The content of iron in the surface layer of the wear ball after the tribological tests with oil compositions

Obecność w śladach tarcia tlenu i węgla, przy zmniejszającym się udziale żelaza, może świadczyć o zachodzących reakcjach tribochemicznych, prowadzących do powstawania związków organicznych lub tlenków [L. 13].

W celu zidentyfikowania struktury cząsteczkowej powstających produktów, elementy węzła tarcia poddano analizie za pomocą mikrospektrofotometrii w podczerwieni. W śladach tarcia na kulkach rejestrowano rozkład powierzchniowy sumarycznej absorpcji promieniowania IR w postaci map. Wybrane mapy powierzchni śladu tarcia elementów testowych smarowanych kompozycjami na bazie PAO4 z dodatkiem S przedstawiono na **Rys. 4**.



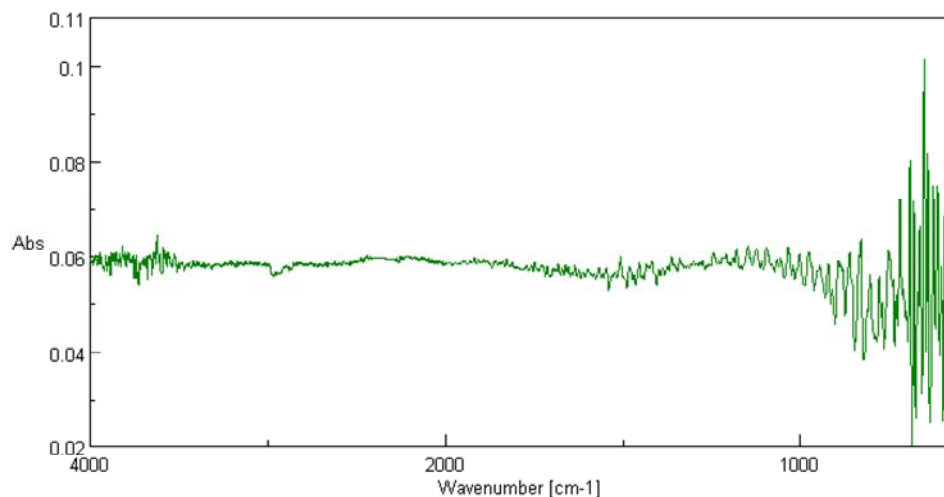
Rys. 4. Mapy całkowitej absorpcji promieniowania IR oraz projekcji powierzchniowej kulek po teście tribologicznym z udziałem kompozycji PAO+5S

Fig. 4. Maps of the total absorption of IR and the projection surface balls after tribological test with composition PAO

Nie stwierdzono obecności warstwy granicznej składającej się z zaadsorbowanych związków organicznych, która mogłaby powstać w warunkach testu tribologicznego. Stwierdzono, że uzyskany w ten sposób obraz ma niewielką wartość diagnostyczną, ponieważ topografia powierzchni wyraźnie wpływa na wielkość absorpcji. W zarejestrowanym na całej analizowanej powierzchni widmie IR nie stwierdzono obecności pasm pochodzących od charakterystycznych wiązań w związkach organicznych. Obserwowane różnice są więc wynikiem rozproszenia promieniowania na nierównościach powierzchni. Na **Rys. 5** przedstawiono przykładowe widmo zarejestrowane na powierzchni śladu zużycia kulki smarowanej PAO+5S.

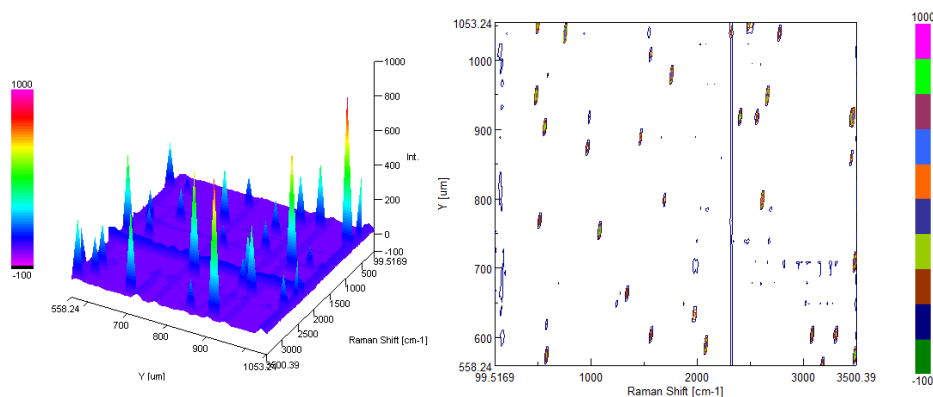
Do zidentyfikowania struktury cząsteczkowej warstw tworzących się w śladzie zużycia zastosowano komplementarną do spektroskopii FTIR spektroskopię ramanowską. Analizie poddano ślad zużycia na kulce smarowanej PAO+5S, powstały podczas testu na aparacie czterokulowym. Wyniki analizy przedstawiono na **Rys. 6** w postaci map ramanowskich. Mapy

ramanowskie umożliwiły określenie stopnia jednorodności badanej próbki oraz analizę składu chemicznego na podstawie rozmieszczenia poszczególnych składników w próbce. Stwierdzono, że rozkład tych związków nie jest równomierny na powierzchni śladu – na mapach ramanowskich obserwowana jest niejednorodność rozmieszczenia produktów powstałych podczas tarcia.



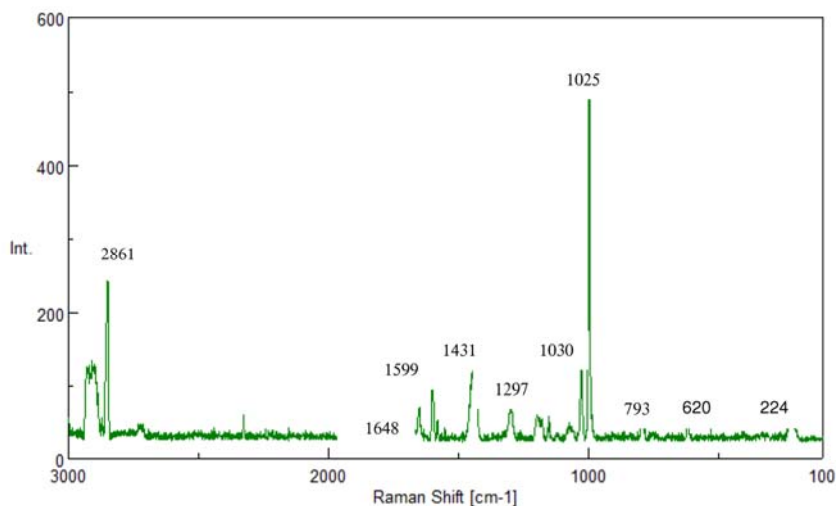
Rys. 5. Widmo IR z powierzchni śladu zużycia kulek po teście tribologicznym z udziałem kompozycji PAO+5S

Fig. 5. IR spectra of the surface wear scar after the tribological tests with oil compositions PAO+5S



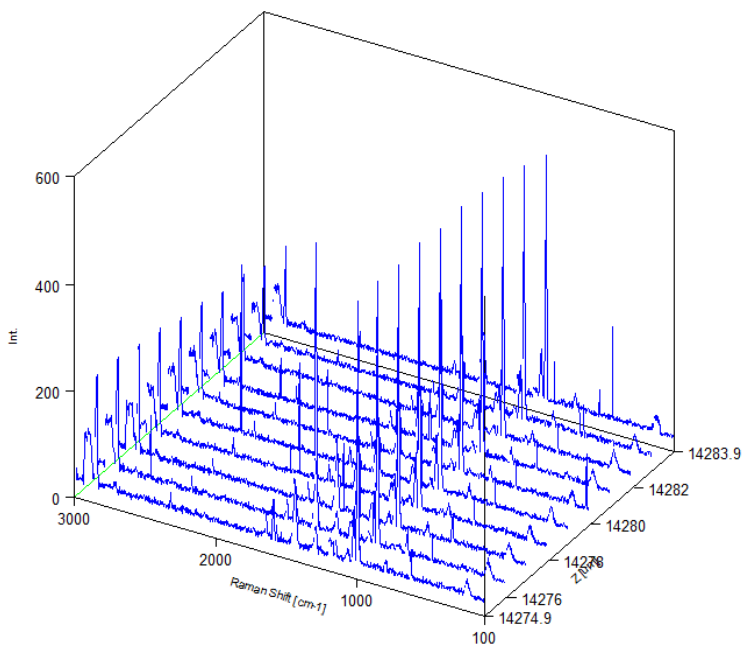
Rys. 6. Mapy ramanowskie śladu zużycia kulek po teście tribologicznym z udziałem kompozycji PAO+5S

Fig. 6. Raman maps of the surface wear scar after the tribological tests with oil compositions PAO+5S



Rys. 7. Widmo Ramana produktów chemicznych przemian kompozycji PAO+5S zachodzących podczas tarcia

Fig. 7. Raman spectrum of the products of PAO+5S chemical conversions occurring during friction



Rys. 8. Profil warstwowy śladu zużycia kulek po teście tribologicznym z udziałem kompozycji PAO+5S

Fig. 8. Profile layered of the wear scar after the tests with oil compositions PAO+5S

Na powierzchni śladu stwierdzono występowanie związków organicznych, których widma (**Rys. 7**) różnią się od widm ramanowskich kompozycji przed tarcieniem.

Występujące w widmie kompozycji PAO+5S pasma to: 1648 i 1599 cm^{-1} – charakterystyczne dla wiązania $\text{C}=\text{C}$ w $(\text{C}=\text{C})_2$, 1025 cm^{-1} – $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ w estrach, 793 cm^{-1} – OH w kwasach, 620 cm^{-1} w estrach lub dimerach kwasów karboksylowych. Silne pasmo przy 1025 cm^{-1} można przypisać albo symetrycznemu drganiu pierścienia aromatycznego, albo związkom heteroaromatycznym o pierścieniu pięcioczłonowym. Pasma przy 224 cm^{-1} leży w zakresie charakterystycznym dla związków metaloorganicznych [**L. 14, 15**].

W miejscach występowania związków chemicznych zarejestrowano profile warstwowe. Są to zbiory widm spektralnych otrzymanych z różnych głębokości badanej próbki. Przykładowy profil przedstawiono na **Rys. 8**.

PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że podczas tarcia, z udziałem kompozycji olejowych zawierających dodatki CHO na powierzchni stali odkładają się produkty o stosunkowo dużej zawartości węgla i tlenu, które wchodzi w skład związków organicznych. Wykonane analizy spektralne pozwoliły na zidentyfikowanie ugrupowań strukturalnych ($-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$), występujących w cząsteczkach deponowanych związków chemicznych. Te związki to najprawdopodobniej powstające podczas tarcia karboksylany lub związki kompleksowe zdolne do tworzenia warstw granicznych skutecznie redukujących zużycie smarowanych węzłów tarcia [**L. 5, 6**].

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2012 jako projekt badawczy Nr N N204 087438.

LITERATURA

1. Bartz W.J.: Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices. Trib. Int., 2006, 39, 728–733.
2. Beran E.: Biodegradowalność jako nowe kryterium w ocenie jakości olejów smarowych. Przemysł Chemiczny, 2005, 5(84), 320–328.
3. Battersby N.: Base fluids for environmentally acceptable lubricants – What does biodegradable really mean? 14th Int. Coll. Tribology, Esslingen (Germany), 2004, 735–742.
4. Kajdas Cz.: Ekologiczne problemy smarowania. Tribologia, 2000, 3, 981–999.
5. Frydrych J., Kajdas Cz., Kołodziejczyk K.: Badanie ekologicznych dodatków przeciwzużyciowych typu CHO i CHO/CHNO w modelowych olejach podstawowych. Problemy Eksploatacji, 2004, 1, 173–183.

6. E. Siwiec: Badanie mechanizmów tworzenia smarowych warstw granicznych przez biododatki z oleju rzepakowego. Sprawozdanie z grantu, 2013.
7. Martin J.M., Grossiord C., Le Mogne T., Igarashi J.: Transfer films and friction under boundary lubrication. *Wear*, 2000, 245, 107–115.
8. E. Pawelec: Wpływ wymuszeń mechanicznych na kształtowanie trwałości warstw wierzchnich z zastosowaniem dodatków AW/EP. *Tribologia*, 2009, 2, 151–160.
9. Donten M.L., Donten M.: Skaningowy mikroskop elektronowy. *Analityka*, 2001, 4, 48.
10. Sarbak Z.: Metody badania powierzchni. *Laboratoria Aparatura Badania*, 2003, 4, 20–24.
11. Handke M. (red.), Paluszkiwicz C. (red.): *Metoda i techniki pomiarowe w spektroskopii oscylacyjnej*. Wyd. Akapit, Kraków 1998.
12. Siwiec E., Pawelec E.: Skuteczność przeciwzużyciowa kompozycji smarowych zawierających dodatki typu CHO. *Tribologia* 4/2013, s. 105–113.
13. Kajdas C.: Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. *Trib. Intern.*, 2005, 38, 337–353.
14. Barańska H., Łabudzińska A., Terpiński J.: *Laserowa spektrometria ramanowska, zastosowania analityczne*, PWN, Warszawa 1981.
15. Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna. T. 2. Fizykochemia molekularna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.

Summary

The paper presents results of investigations of CHO additives, dissolved in the synthetic oils (PAO4 and Priolube), on the change of composition of the surface layer of the wear scar after the tribological tests under constant load. The analyses were performed using SEM/EDS technique, FTIR and Raman spectroscopy.

The content of carbon and oxygen in the wear contact region has been higher than outside this region. It can be evidence of the formation of organic compounds during the friction protecting the tribosystem against wear.