

Łukasz WOJCIECHOWSKI*

WPLYW STANU ENERGETYCZNEGO WARSTWY WIERZCHNIEJ STALI 42CrMo4 NA STĘŻENIE POWIERZCHNIOWE DODATKÓW PRZECIWZATARCIOWYCH

THE INFLUENCE OF ENERGY CONDITIONS OF 42CrMo4 STEEL SURFACE LAYER AND SURFACE CONCENTRATION OF EXTREME PRESSURE ADDITIVES

Słowa kluczowe:

warstwa wierzchnia, stan energetyczny, swobodna energia powierzchniowa, adhezja, dodatki EP

Key words:

surface layer, energy conditions, free surface energy, adhesion, EP additives

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę wpływu stanu energetycznego warstwy wierzchniej stali 42CrMo4 na jej odporność na zacieranie. Stan energetyczny badano w oparciu o wyznaczanie wartości swobodnej energii powierzchniowej obliczanej metodą kwasowo-zasadową. Stwierdzono wzrost odporności na za-

* Politechnika Poznańska, Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, ul. Piotrowo 3, 60-965, Poznań.

cieranie wraz ze wzrostem swobodnej energii powierzchniowej przy smarowaniu skojarzenia stal 42CrMo4–żeliwo EN-GJL-300 olejem z aktywnymi chemicznie dodatkami EP. Dodatkowo, wykorzystując spektroskopię elektronów Augera określono powierzchniowe stężenie fosforu i siarki także w zależności od swobodnej energii powierzchniowej. Otrzymane wyniki prób zacierania i stężenia dodatków na powierzchni stali poddano dyskusji w kontekście prawdopodobnych mechanizmów charakteryzujących proces zacierania.

WPROWADZENIE

We współczesnych rozważaniach dotyczących implikacji procesów zużycia tribologicznego o adhezyjnej etiologii nie sposób pominąć energetyczne podłoże tego zagadnienia. Związane jest to przede wszystkim z samym zjawiskiem powstawania szepień adhezyjnych pomiędzy ciałami stałymi, czego konsekwencją w przypadku metali może być rozwój zużycia adhezyjnego, w najgorszym przypadku prowadzącym do zacierania węzła tarcia. Pierwszą hipotezą uwzględniającą energetyczne uwarunkowania generowania szepień adhezyjnych jest teoria, którą w 1961 r. opublikował A.P. Semenov [L. 1]. Zgodnie z założeniami tej teorii, aby doszło do powstawania szepień adhezyjnych, obok utworzenia czystego kontaktu dwóch metali, ich warstwy wierzchnie muszą osiągnąć energetyczny próg szepiania. Tym sposobem elementy struktur elektronowych współpracujących warstw wierzchnich posiadają odpowiednie wzbudzenie pozwalające na pokonanie sił kohezji i wejście we wzajemne interakcje. Idea ta przewijała się w sposób pośredni także w pracach innych autorów, czego przykładem może być H. Czichos i jego hipoteza, która źródła zjawiska adhezji metali doszukuje się właśnie we właściwościach ich struktury elektronowej [L. 2]. W tym miejscu należałoby wskazać na jeszcze jeden fakt związany z niejednoznacznością terminologiczną dotyczącą procesu zacierania oraz konieczność rozróżnienia zimnej i gorącej postaci tego procesu. Kwestia ta jest o tyle istotna, że w ostatnich latach pojawiły się dość rewolucyjne publikacje wiążące proces zacierania z pękaniem adiabatycznym i wykluczającym samo zjawisko adhezji w mechanizmie zacierania. Przykładem może być J. Hershberger i współpracownicy [L. 3], którzy na podstawie przeprowadzonej analizy zidentyfikowanych adiabatycznych pasm ścinania tak właśnie tłumaczą ten proces. W subiektywnej ocenie autora takie podejście jest oczywiście prawdziwe, ale tylko w tych sytuacjach, w których zacieranie ma miejsce przy bardzo wysokich temperaturach w styku tarciovym. Powstają wtedy tzw. szepienia II rodzaju, a związany z nimi intensywny wzrost temperatury jest efektem dużych prędkości względnego przemieszczania w warunkach tarcia ślizgowego i współtowarzyszących im wysokich wartości nacisków. W konsekwencji następuje nagrzanie powierzchni trących, następnie ich zmiękczenie, deformacja i w konsekwencji powstanie czystego w sensie fi-

zycznym styku. Działanie wysokich temperatur może prowadzić także do osiągnięcia przez powierzchnię metalu termicznej plastyczności, może dochodzić do przemian strukturalnych materiału. Podejście takie przypomina sformułowaną już w 1953 r. tzw. hipotezę rekrytalizacyjną Parksa, która po opublikowaniu wielokrotnie została zweryfikowana jako właściwa, ale tylko w niektórych przypadkach zacierania gorącego. W przypadku zacierania zimnego kluczowe pozostaje zjawisko adhezji, które pozostaje wiodącym elementem mechanizmu powstawania szepień i wyrywania z warstwy wierzchniej produktów zużycia.

Skoro szepianie adhezyjne jest punktem wyjścia do rozwoju adhezyjnych form zużywania tribologicznego, to również zagadnienia odporności na takie formy zużywania należy rozpatrywać w oparciu o charakterystykę energetyki struktury elektronowej warstwy wierzchniej. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest poszukiwanie optymalnego parametru charakteryzującego stan energetyczny warstwy wierzchniej, którego obserwacje i pomiary umożliwiłyby sterowanie własnościami tej warstwy pod kątem jej odporności na zużywanie. Wydaje się, że parametrem, który obecnie najlepiej nadaje się do tego celu, jest swobodna energia powierzchniowa. Wielkość ta określana jest co prawda bezpośrednio na powierzchni ciała stałego, ale jej wartość wynika m.in. ze struktury elektronowej warstwy wierzchniej – co pozwala na obserwację zmian jej stanu energetycznego. Potwierdzeniem tego stwierdzenia może być praca [L. 4], która uzależnia wartość swobodnej energii powierzchniowej od dwóch parametrów opisujących strukturę elektronową metalu: pracy wyjścia elektronu z atomu oraz gęstości elektronowej na granicy komórki Wignera-Seitza. Najprostszą i ogólnie dostępną metodą wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej jest jej obliczenie na podstawie równania Younga. Wymaga to jednak wykonania pomiaru kąta zwilżania na analizowanej powierzchni cieczami testowymi o znanych napięciach powierzchniowych. We współczesnej nauce wykorzystuje się dwie metody wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej: dyspersyjno-polarną oraz kwasowo-zasadową. Za dokładniejszą i lepiej odwzorowującą chemiczny aspekt tego zagadnienia przyjmuje się zwykle metodę van Ossa i jego współpracowników, którzy w pracy [L. 5] zasugerowali, że charakterystyki części polarnej najlepiej dokonać w oparciu o teorię kwasów i zasad Lewisa. Składowa dyspersyjna natomiast charakteryzowana jest na podstawie oddziaływań Lifshitzta, które stanowią część oddziaływań międzycząsteczkowych van der Waalsa. Zgodnie z tymi założeniami, ogólną postać równania Younga-Dupré rozpisuje się zwykle do następującej postaci:

$$\gamma_L(1 + \cos \Theta) = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_L^- \gamma_S^+)^{1/2} + 2(\gamma_L^+ \gamma_S^-)^{1/2} \quad (1)$$

gdzie: indeks „LW” oznacza składową Lifshitzta- van der Waalsa, indeks „+” oznacza część kwasową składowej polarnej, indeks „-” oznacza część zasadową składowej polarnej.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej zarówno metodą van Ossa, jak i innymi metodami opartymi na pomiarze kąta zwilżania nie pozwala wyznaczyć całkowitej wartości swobodnej energii powierzchniowej metali. Metody te jednak można zastosować do oszacowania składowych dyspersyjnych oraz polarnych, które pozwalają na stosunkowo szczegółową analizę oddziaływań międzyfazowych oraz identyfikację zmian, jakie mogą zachodzić w warstwie wierzchniej na poziomie technologicznym oraz eksploatacyjnym. Fakt ten potwierdzają m.in. autorzy pracy [L. 6], którzy wskazując na określone ograniczenia takiego podejścia, zalecają ostrożność w generalizowaniu wniosków w tym aspekcie. Zarówno w polskiej [np. L. 7], jak i ogólnosiwiatowej [np. L. 8] literaturze przedmiotu znaleźć można przykłady wykorzystania takiej metodyki do szacowania wartości swobodnej energii powierzchniowej metali.

Z termodynamicznego punktu widzenia im wyższa wartość swobodnej energii powierzchniowej, tym większą reaktywnością odznaczać się będzie warstwa wierzchnia ciała stałego. Fakt ten przekładać się będzie m.in. na implikację lub akcelerację zjawisk i procesów zachodzących w obrębie warstwy wierzchniej. Przykładem może być tutaj zjawisko adhezji, a wzrastająca energia powierzchniowa prowadzić będzie do szybszego osiągnięcia energetycznego progu powstawania szczepień adhezyjnych. W konsekwencji procesy zużyciowe oparte na zjawisku adhezji (w tym szczególnie niebezpieczne zacieranie) także mogą ulegać intensyfikacji. Z drugiej strony wzmożona energetycznie aktywność warstwy wierzchniej, w określonych warunkach, może zostać wykorzystana do kreowania podwyższonej odporności na zużywanie adhezyjne i zacieranie. Jeżeli do smarowania skojarzenia stosuje się środek smarowy z dodatkami przeciwzatarciowymi, które chemicznie reagują z powierzchnią metalu, to odporność na zacieranie w istotny sposób może się zwiększyć. Zaprezentowane powyżej stwierdzenia dotyczące zmian odporności na zacieranie wskutek podwyższenia stanu energetycznego warstwy wierzchniej zostały eksperymentalnie potwierdzone we wcześniejszych pracach autora [np. L. 9, 10].

Dla uzupełnienia wcześniej przeprowadzonych prac badawczych zaplanowano eksperyment, którego celem było określenie wpływu swobodnej energii powierzchniowej stali 42CrMo4 na stężenie pierwiastków stosowanych w dodatkach przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych. Oceny stężenia w procentach atomowych dokonano za pomocą spektroskopii elektronów Augera, na próbkach poddanych wcześniej próbom odporności na zacieranie w warunkach smarowania olejem z dodatkami AW i EP.

METODYKA BADAŃ

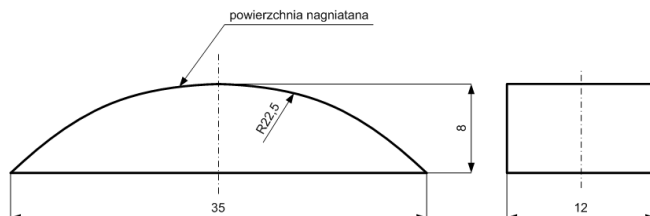
Próbki wykorzystane w eksperymencie wykonano ze stali 42CrMo4 w formie pierścieni o średnicy zewnętrznej 45 mm i szerokości 12 mm. Powierzchnie

cyldryczne wszystkich próbek poddano szlifowaniu aż do osiągnięcia na nich parametru chropowości powierzchni $R_a = \text{ok. } 0,5 \mu\text{m}$. Następnie próbki dzielono wstępnie na sześć partii, z których każda przeznaczona była do nagniatania naporowego z inną siłą docisku (tym sposobem kreowano poziom energii wprowadzany do warstwy wierzchniej). Nagniatanie prowadzono na stanowisku hydraulicznym wyposażonym w narzędzie nagniatające w postaci dwóch symetrycznie usytuowanych rolek o średnicy 60 mm i efektywnej szerokości styku z obrabianą powierzchnią równą 18 mm. Dobór parametrów nagniatania oparto na doniesieniach literaturowych [L. 11, 12] oraz przeprowadzonych badaniach wstępnych. Próbki nagniatano z sześcioma różnymi wartościami siły równymi odpowiednio: 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0 i 4,8 kN. Pozostałe parametry miały następujące wartości: prędkość nagniatania – 100 m/min, posuw nagniatania – 0,08 mm/obr., liczba przejazdów narzędzia – 2. Obróbkę prowadzono stosując smarowanie mieszaniną oleju maszynowego oraz nafty w stosunku 1:1.

Swobodną energię powierzchniową wyznaczano na podstawie pomiarów statycznego kąta zwilżania na powierzchni próbek. Do tego celu zastosowano goniometr PG3 firmy Fibro System AB, w którym próbki umieszczano po uprzednim czyszczeniu w acetonie i suszeniu. Z uwagi na fakt ograniczonych wymiarów komory badawczej goniometru, z pierścieni nagniatanych wycinano próbki o wymiarach i kształcie pokazanych na **Rys. 1**. Na powierzchni tak przygotowanych próbek osadzano krople wody o specjalnej czystości oraz di-jodometanu i formamidu o objętości 2 μl . Krople osadzono metodą tzw. kropli uwięzionej, polegającą na tym, że kropla jest ona uwalniana z aplikatora natychmiast po tym, jak nastąpi kontakt z podłożem. Kąt zwilżania pomiędzy powierzchnią próbki a płaszczyzną styczną do powierzchni kropli mierzono po ustaleniu warunków równowagi. Za stan równowagi przyjmowano warunki, w których wartość kąta zwilżania stabilizowała się (tj. przestawała zmniejszać się w wyniku rozplywu kropli po powierzchni). Procedurę pomiaru kąta zwilżania powtarzano 10-krotnie, po czym dla uzyskanej wartości średniej obliczano swobodną energię powierzchniową oraz jej elementy składowe. Do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej wykorzystano metodę kwasowo-zasadową van Ossa. Całą procedurę, tj. pomiary kąta zwilżania i obliczanie swobodnej energii powierzchniowej, powtarzano dla 3 losowo wybranych próbek z każdej partii.

Do badań odporności na zacieranie adhezyjne wykorzystano zmodernizowaną maszynę tarciovą Amsler A 135, dla której próby prowadzono w układzie pierścień (próbka)–kłoczek (przeciwpółka). Pierścienie wykonano zgodnie z wcześniej przedstawioną procedurą, przy czym wykorzystano tylko te, dla których stwierdzono najistotniejsze wzrosty wartości swobodnej energii powierzchniowej (były to pierścienie nagniatane siłami 1,6; 3,2 i 4 kN). Przeciwpółki wykonano z żeliwa EN-GJL-300 z grafitem płytkowym, a ich obróbka polegała na szlifowaniu największej powierzchni (o wymiarach 15 x 10 mm) aż

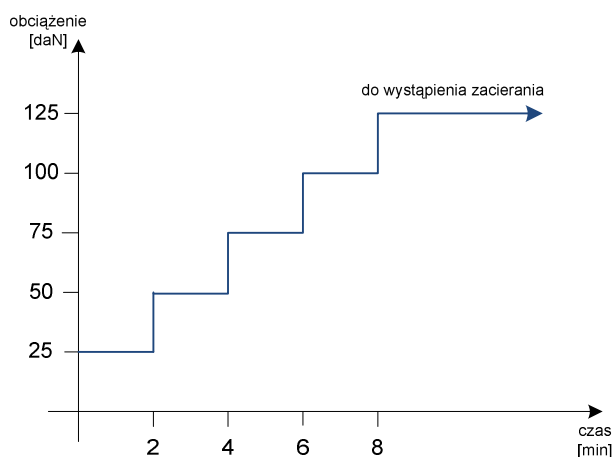
do osiągnięcia żądanej chropowatości powierzchni $R_a = \text{ok. } 0,5 \mu\text{m}$. Powierzchnie te w badaniach tribologicznych współpracowały z cylindrycznymi powierzchniami próbek.



Rys. 1. Kształt i wymiary próbek przeznaczonych do badania kąta zwilżania

Fig. 1. Shape and dimensions of specimens assigned to the wetting angle research

W badaniach odporności na zacieranie adhezyjne prędkość poślizgu między obracającą się próbką a nieruchomą przeciwpóbką wynosiła 0,5 m/s. W eksperymencie zastosowano jednokropłowe smarowanie za pomocą oleju przekładniowego z aktywnymi chemicznie dodatkami przeciwzatarciowymi w postaci oleju Total Transmission Syn FE. Sposób obciążania pary trącej przedstawiono na **Rys. 2**. Koniec próby następował, kiedy zaobserwowano pierwsze symptomy procesu zacierania. Jako kryterium jego wystąpienia przyjęto wzrost i niestabilność momentu tarcia wraz z pojawieniem się śladów szczepiania na próbce. Dla każdego skojarzenia materiałów próbki i przeciwpółki wykonano cztery powtórzenia próby zacierania.



Rys. 2. Procedura przykładania obciążenia w próbie zacierania

Fig. 2. Procedure of load applying in the scuffing test

Jako miarę odporności na zacieranie przyjęto czas do jego wystąpienia, który dla smarowania jednokropłowego odpowiada sytuacji, w której następuje przerwanie smarowania węzła tarcia.

Na ostatnim etapie eksperymentu na powierzchniach zatartych pierścieni ze stali 42CrMo4 analizowano stężenie pierwiastków (fosfor i siarka) odpowiedzialnych w zastosowanym oleju za oddziaływania przeciwzużyciowe i przeciwwzatarciowe. W tym celu wykorzystano spektroskopię elektronów Augera, a kształt i wymiary badanych próbek odpowiadały tym, które zaprezentowano na **Rys. 1**. Badaną powierzchnią była powierzchnia cylindryczna próbki, która współpracowała tarciovo z przeciwpróbką i na której stwierdzono ślady zacierania. Analizy dokonano na wybranych próbkach z każdej partii poddanej badaniom odporności zacierania w oparciu o zmodernizowany spektroskop Riber LAS 620. Niezbędna do zdejmowania kolejnych widm elektronów Augera pierwotna wiązka elektronów odznaczała się energią 3 keV przy prędkości trawienia jonami argonu rzędu 0,012 μm na każde 10 min.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

W **Tabeli 1** zestawiono wartości swobodnej energii powierzchniowej wraz z ich składowymi charakterystycznymi dla obliczeń wykonywanych metodą kwasowo-zasadową (wraz ze średnimi wartościami i odchyleniami standardowymi kąta zwilżania dla wszystkich cieczy pomiarowych). Analiza przedstawionych danych wskazuje na wyraźny wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej wraz ze wzrostem siły nagniatania. Wzrost ten kształtował się na poziomie 36,2 mJ/m^2 (od 35,1 mJ/m^2 dla siły nagniatania 0,8 kN do 71,3 mJ/m^2 dla siły nagniatania 4,0 kN). Można zauważyć, że optimum wartości swobodnej energii powierzchniowej przypada nie dla maksymalnej siły nagniatania, ale nieco mniejszej, równej 4,0 kN. Dla maksymalnej, zastosowanej siły nagniatania, tj. 4,8 kN zaobserwowano niewielki spadek (rzędu 3 mJ/m^2) wartości swobodnej energii powierzchniowej. Fakt ten jest prawdopodobnie związany z osiągnięciem stanu tzw. nasycenia zgniotem, w którym stopień upakowania ziaren materiału jest już tak duży, że dalsze odkształcenia plastyczne nie powodują już umocnienia warstwy wierzchniej, ale rozpoczynają proces jej niszczenia. Zjawisko to jest obserwowalne także dla innych właściwości warstwy wierzchniej takich jak chropowatość czy też mikrotwardość.

Fizykochemicznej analizie wartości swobodnej energii powierzchniowej i jej znaczenia dla tribologicznej charakterystyki warstwy wierzchniej dokonano w innych pracach autora [**L. 13, 14**], dlatego nie będą one tutaj przedmiotem szczegółowego studium. Warto jednak skoncentrować się na tych aspektach, które mają bezpośrednie znaczenie dla wzajemnej reaktywności powierzchni metalu i olejowych dodatków przeciwwzatarciowych. W **Tabeli 1** zaobserwować można stały wzrost składowej kwasowo-zasadowej $\gamma_s^{+/-}$, począwszy od siły

nagniatania równej 0,8 kN aż do jej wartości równej 4 kN. Całkowite podwyższenie wartości tej składowej wyniosło 24,1 mJ/m² (z 2,6 mJ/m² dla nagniatania z siłą 0,8 kN do 26,7 mJ/m² dla nagniatania z siłą 4,0 kN). Dopiero dla najwyższej siły nagniatania – 4,8 kN zaobserwowano stosunkowo niewielki spadek wartości tej składowej (o 3,8 mJ/m²).

Tabela 1. Swobodna energia powierzchniowa i jej składowe w zależności od siły nagniatania

Table 1. Surface free energy and its components in dependence on burnishing force

Rodzaj próbki	Kąt zwilżania ¹⁾ [°]	Swobodna energia powierzchniowa ²⁾ [mJ/m ²]				
		γ_s	γ_s^{LW}	$\gamma_s^{+/-}$	γ_s^+	γ_s^-
Nagniatanie siłą 0,8 kN	$\Theta_w=81,5\pm1,5$	35,1	32,5	2,6	9,4	0,18
	$\Theta_D=56,7\pm5,5$					
	$\Theta_F=30,5\pm2,2$					
Nagniatanie siłą 1,6 kN	$\Theta_w=76,6\pm2,2$	47,9	44,4	3,5	3,2	1,0
	$\Theta_D=29,4\pm1,6$					
	$\Theta_F=28,9\pm4,8$					
Nagniatanie siłą 2,4 kN	$\Theta_w=63,6\pm4,9$	51,7	42,0	9,7	4,1	5,7
	$\Theta_D=35,1\pm2,3$					
	$\Theta_F=61,4\pm5,1$					
Nagniatanie siłą 3,2 kN	$\Theta_w=52,3\pm16,5$	54,7	42,4	12,2	0,9	42,6
	$\Theta_D=34,1\pm1,1$					
	$\Theta_F=57,1\pm13,9$					
Nagniatanie siłą 4,0 kN	$\Theta_w=52,9\pm16,9$	71,3	44,5	26,7	3,8	46,5
	$\Theta_D=29,2\pm0,5$					
	$\Theta_F=68,2\pm1,9$					
Nagniatanie siłą 4,8 kN	$\Theta_w=68,3,5\pm4,3$	68,3	44,2	22,9	4,0	32,8
	$\Theta_D=30,1\pm0,5$					
	$\Theta_F=73,2\pm13,2$					

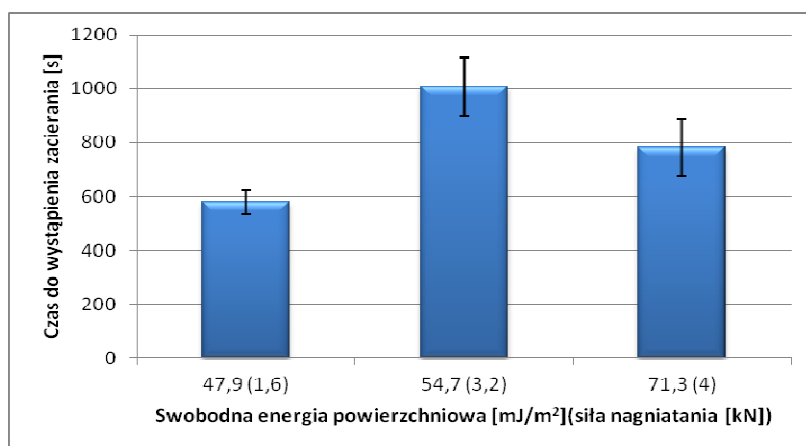
¹⁾ Θ – wartości średniego statycznego kąta zwilżania dla cieczy pomiarowych: wody (Θ_w), dijdometanu (Θ_D), formamidu (Θ_F);

²⁾ Oznaczenia swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych: γ_s – wartość całkowita, γ_s^{LW} – składowa Lifshitz- van der Waalsa, $\gamma_s^{+/-}$ – składowa kwasowo-zasadowa, γ_s^+ – składowa kwasowa, γ_s^- – składowa zasadowa.

Składowa kwasowo-zasadowa $\gamma_s^{+/-}$ ma oczywiście ścisły związek z teorią kwasów i zasad Lewisa. W myśl tej teorii można scharakteryzować właściwości kwasowe i zasadowe związków chemicznych poprzez określenie ich zdolności akceptorowych i donorowych. Zgodnie z tą teorią kwas należy rozumieć jako związek chemiczny, którego cząsteczka lub jon mogą stworzyć wiązanie koordynacyjne z inną cząsteczką poprzez wspólną parę elektronową, której źródłem jest ta druga cząsteczka. Do kwasów Lewisa zalicza się m.in. kationy

metali, w tym trójwartościowego żelaza, dlatego też to ten pierwiastek stanowi prawdopodobnie komponent kwasowy rozpatrywanej składowej kwasowo-zasadowej w analizowanym przypadku. Zasada w teorii Lewisa określona jest w sposób stosunkowo uogólniony i oznacza związek chemiczny, którego cząsteczka lub jon posiada wolne pary elektronów i może stać się ich donorem w reakcji z kwasem Lewisa. Fakt ten może zostać wykorzystany w konfigurowaniu systemu tribologicznego w układzie ciało stałe–ciecz. Jeżeli założymy bowiem, że kationy metali w istocie będą zachowywać się jak akceptory, to wprowadzenie do systemu środka smarowego o zasadowym (zgodnie z teorią Lewisa) charakterze może prowadzić do tworzenia trwałych warstwek granicznych. Warto także zauważyć, że fosfor jako jeden z powszechnie stosowanych pierwiastków do kreowania właściwości przeciwzatarciowych środków smarnych, może być donorem w stosunku do metali (*vide* akceptorowe żelazo). Innym potwierdzeniem takiego stanu rzeczy jest to, że składowa $\gamma_s^{+/-}$ świadczy także (co jest oczywiste w kontekście teorii Lewisa) o wiązaniach jonowych powstających w układzie kwasowo-zasadowym. Wiązania jonowe powstają zwykle w konfiguracji metal–niemetal, w związku z czym rosnąca (wraz z siłą nagniatania) wartość składowej kwasowo-zasadowej może stanowić asumpt do tworzenia warstwek granicznych.

Na **Rys. 2** pokazano uśrednione wyniki przeprowadzonych prób odporności na zacieranie wraz z odchyleniami standardowymi. Tak jak wspomniano już wcześniej, do prób zakwalifikowano tylko te próbki, które charakteryzowały się wyraźnym wzrostem swobodnej energii powierzchniowej. Wykorzystując takie kryterium doboru, badano próbki nagniatane siłą 1,6 kN (wartość $\gamma_s = 47,9$ mJ/m²), 3,2 kN (wartość $\gamma_s = 54,7$ mJ/m²) i 4 kN (wartość $\gamma_s = 71,3$ mJ/m²).



Rys. 2. Czas do wystąpienia zacierania w próbie odporności na zacieranie

Fig. 2. Time to scuffing occurring in the scuffing resistance test

Analiza wykresów na **Rys. 2** pozwala zauważyć określoną tendencję zmian czasu do chwili wystąpienia zacierania w zależności od wartości swobodnej energii powierzchniowej. Największą odpornością na zacieranie wykazały się próbki o wartości swobodnej energii powierzchniowej równej $54,7 \text{ mJ/m}^2$, dla których pierwsze symptomy zacierania pojawiły się średnio po 1008 s. Warto zwrócić tutaj uwagę na wyraźny wzrost czasu do wystąpienia zacierania w stosunku do próbek o energii $47,9 \text{ mJ/m}^2$, który wyniósł ok. 430 s. Mimo dalszego, znaczącego wzrostu wartości swobodnej energii powierzchniowej do wartości $71,3 \text{ mJ/m}^2$ nie zaobserwowano dalszej poprawy odporności na zacieranie – można powiedzieć wręcz o tendencji do pogarszania się tej odporności. Fakt ten wyjaśnić można specyfiką obróbki, jaką poddano warstwę wierzchnią, tj. nagniatania. Korzystne zmiany dotyczące m.in. chropowatości, mikrotwardości czy też stanu naprężeń, jakie obróbka ta wprowadza do warstwy wierzchniej, nie zachodzą w niej tylko do pewnej określonej granicy nazywanej stanem nasycenia zgniotu. Po osiągnięciu tego stanu wywoływanie dalszych odkształceń plastycznych powoduje rozpoczęcie stopniowej degradacji warstwy wierzchniej. Wynika to przede wszystkim z tego, że po osiągnięciu stanu nasycenia ziarna struktury są już tak gęsto upakowane, że nie mogą przemieszczać się już względem siebie, co w konsekwencji dalszego nagniatania będzie prowadzić do odkształcania samych ziaren. To z kolei powoduje powstawanie coraz więcej i większych defektów struktury warstwy wierzchniej, które zaczynają spełniać rolę centrów aktywnych. Centra aktywne, np. w postaci dyslokacji, są obszarami o bardzo podwyższonej energii, dlatego stanowią ścieżki łatwych oddziaływań na poziomie cząsteczkowym lub atomowym, w konsekwencji to właśnie w nich implikuje się proces powstawania szczepień adhezyjnych odpowiedzialnych w końcu za inicjację zacierania. Fakt ten został potwierdzony w wielu wcześniejszych eksperymentach autora, gdzie obok pogarszania odporności na zacieranie stwierdzano m.in. pogarszanie parametrów profilu chropowatości, mikrotwardości czy też wzrost reaktywności. Sam wzrost reaktywności może być oczywiście w określonych warunkach korzystny i to on jest prawdopodobnie odpowiedzialny za wyraźny wzrost odporności na zacieranie próbek nagniatanych siłą $3,2 \text{ kN}$. Po osiągnięciu nasycenia zgniotem zachodzi hipotetyczna dominacja powstawania szczepień adhezyjnych nad powstawaniem warstewek reakcyjnych (granicznych) tworzonych przez dodatki EP na powierzchniach trących się elementów. W konsekwencji dochodzi do wyraźnego pogorszenia się odporności na zacieranie. Pewnym potwierdzeniem zaprezentowanych powyżej rozważań mogą być rezultaty trzeciego etapu badań opartego o spektroskopię elektronów Augera. W **Tabeli 2** przedstawiono stężenie siarki i fosforu na powierzchniach zatartych próbek jako pierwiastków zastosowanych do komponowania triboaktywnych dodatków olejowych.

Uzupełniając informacje dotyczące zastosowanej substancji smarującej, należy dodać, że jako dodatki poprawiające jego właściwości tribologiczne

zostały zastosowane następujące substancje: siarczek olefinowy (w ilości min. 6% – wykorzystywany jako dodatek EP) oraz sól aminową estru kwasu fosforowego (min. 2,5% – wykorzystywaną jako dodatek AW). Taki skład chemiczny wyjaśnia w znacznej części wyniki zaprezentowane w **Tabeli 2**. Niewielka ilość fosforu, jaką zidentyfikowano na powierzchni próbek wskazuje na prawdopodobną degradację tego dodatku w przebiegu samego procesu zacierania. Bardziej jednoznaczne natomiast wydają się wyniki stężenia siarki na analizowanych powierzchniach. W przypadku badań stricte powierzchniowych (czyli po usunięciu zanieczyszczeń, ale bez trawienia w głąb warstwy wierzchniej) można zaobserwować, że wyniki te układają się w sposób zbliżony do prób odporności na zacieranie (co zilustrowano na **Rys. 3**).

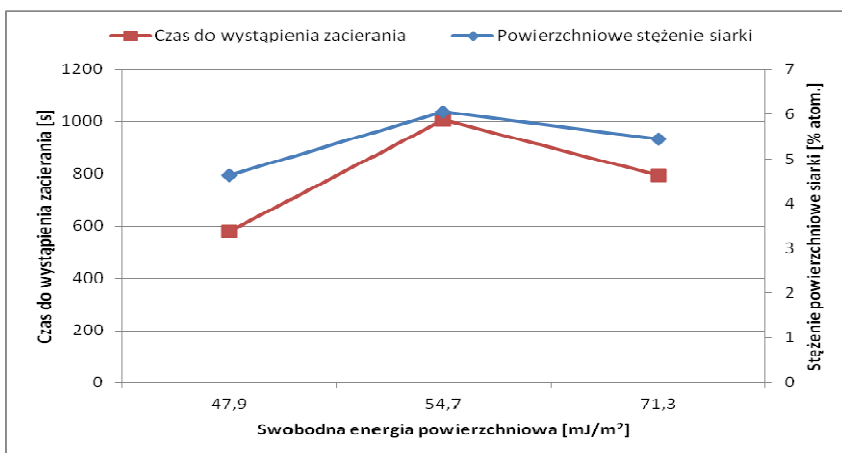
Największe stężenie siarki stwierdzono na powierzchniach próbek o swobodnej energii powierzchniowej $54,7 \text{ mJ/m}^2$, co w efekcie było prawdopodobnym przyczynkiem do osiągnięcia optymalnej odporności na zacieranie. Największa wyznaczona wartość swobodnej energii powierzchniowej, tj. $71,3 \text{ mJ/m}^2$, podobnie jak w przypadku odporności na zacieranie, nie przekłada się na zwiększenie koncentracji siarki na powierzchni próbek. Wytlumaczenie ma tutaj prawdopodobnie zbliżony charakter – rozpoczęty skutek nasycenia zgniotem proces destrukcji warstwy wierzchniej nie sprzyja powstawaniu warstewek granicznych na bazie siarczku olefinowego i stąd poprzez lawinowy rozwój centrów aktywnych możliwość wzmożonego powstawania szpatek adhezyjnych. We wszystkich przypadkach trawienie w głąb (choć jest to sformułowanie mocno na wyrost, ponieważ dla najdłuższej trawionej próbki osiągnęto głębokość rzędu $0,132 \mu\text{m}$) warstwy wierzchniej przełożyło się na spadek stężenia siarki.

Tabela 2. Stężenie fosforu i siarki na powierzchniach analizowanych próbek

Table 2. The phosphorus and sulfur concentration on analyzed specimen' surfaces

Rodzaj próbki	Energia powierzchniowa [mJ/m^2]	Czas trawienia [s]	Stężenie F [%atom.]	Stężenie S [%atom.]
Nagiatana siłą $1,6 \text{ kN}^{1)}$	47,9	0	0,04	4,64
Nagiatana siłą $1,6 \text{ kN}$	47,9	60	0,03	6,95
Nagiatana siłą $1,6 \text{ kN}$	47,9	160	0,05	4,61
Nagiatana siłą $3,2 \text{ kN}$	54,7	0	0,04	6,05
Nagiatana siłą $3,2 \text{ kN}$	54,7	20	0,04	5,31
Nagiatana siłą $3,2 \text{ kN}$	54,7	75	0,04	5,83
Nagiatana siłą $3,2 \text{ kN}$	54,7	110	0,03	2,46
Nagiatana siłą $4,0 \text{ kN}$	71,3	0	0,07	5,44
Nagiatana siłą $4,0 \text{ kN}$	71,3	30	0,08	4,34

¹⁾ pomiarów na próbkach dokonywano w tym samym miejscu, ale dla różnych czasów trawienia.



Rys. 3. Czas do wystąpienia zacierania i stężenie powierzchniowe siarki w zależności od swobodnej energii powierzchniowej

Fig. 3. Time to scuffing occurring and surface concentration of sulfur in dependence on surface free energy

Z uwagi na rozpoznawczy charakter tej części badań, trudno w precyzyjny sposób odnieść się do tej części pomiarów stężenia siarki. Kolejny etap eksperymentu zakłada długotrwałe trawienie warstwy wierzchniej do głębokości ok. 2 μm i określanie stężenia założonych pierwiastków w równomiernych odstępach czasu. Analizując ten aspekt zagadnienia, należałoby zwrócić uwagę także na rolę grafitu jako czynnika obniżającego opory tarcia, a którego źródłem jest materiał przeciwpróbkki. W warunkach tarcia i w miarę postępującego zużycia następuje proces wydzielania grafitu (w tym przypadku płytkowego) z warstwy wierzchniej. Ów proces wydzielania grafitu jest zjawiskiem jak najbardziej korzystnym, gdyż w ten sposób powstaje swoiste „naturalne” smarowanie węzła tarcia, dodatkowo stabilizujące jego pracę.

Występujący w badanym żeliwie grafit ma typową płatkową formę oraz jest równomiernie rozmieszczony w całej strukturze. Płatkowa postać grafitu w żeliwie jest najkorzystniejsza z punktu widzenia właściwości mechanicznych, natomiast to, że płatki grafitu rozmieszczone są równomiernie, pozwala z kolei na jego równomierne wydzielanie się na całej powierzchni styku w skjarzeniu ślizgowym. Istotną kwestią jest także fakt występowania osnowy perlitycznej w strukturze żeliwa, która charakteryzuje się większą wytrzymałością w stosunku do osnowy ferrytycznej. Otoczenie twardego perlitu stanowi mocną podstawę dla płytek grafitu, który może się dzięki temu swobodnie wydzielać. W przypadku gdy żeliwo posiada osnowę ferrytyczną, korzystne przeciwzyciowe oddziaływanie grafitu mogłyby nie być w pełni wykorzystane. Osnowa ferrytyczna posiada mniejszą wytrzymałość niż jej perlityczny odpowiednik i podczas tarcia może następować jej uszkodzenie, a przez to destrukcja całej

struktury razem z osadzonymi w niej płatkami grafitu. W ten sposób niemożliwym byłoby równomierne jego wydzielanie i stabilizacja warunków tarcia.

Nie wiadomo natomiast czy i jak grafit wchodzi w reakcję ze związkami fosforowymi i siarkowymi w kompozycji oleju. Ten fakt także powinien zostać poddany szczegółowej analizie, ponieważ pokrywający powierzchnię metalu grafit może w jakiś sposób wpływać na reaktywność dodatków AW i EP w stosunku do tej powierzchni.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono następujące fakty:

- wartość swobodnej energii powierzchniowej stali 42CrMo4 rosła wraz ze wzrostem siły nagniatania (z wyjątkiem największej siły, tj. 4,8 kN, dla której zaobserwowano nieznaczny spadek);
- wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej związany był przede wszystkim ze wzrostem składowej kwasowo-zasadowej (wartość składowej Lifshitz- van der Waalsa utrzymywała się na zbliżonym poziomie – tylko dla najniższych sił nagniatania, tj. 0,8 i 1,6 kN, stwierdzono jej istotny wzrost);
- oporność na zacieranie (określana za pomocą czasu do wystąpienia zaciera- nia) przy smarowaniu skojarzenia olejem z aktywnymi dodatkami EP wzra- stała wraz ze wzrostem wartości swobodnej energii powierzchniowej do wartości 54,7 mJ/m² (odpowiadającej sile nagniatania 3,2 kN). Dalszy wzrost swobodnej energii powierzchniowej nie przekładał się na wzrost od- porności na zacieranie;
- nie stwierdzono istotnego stężenia fosforu na powierzchniach zaciera- nych próbek i w konsekwencji jego wpływu na odporność na zacieranie;
- stężenie powierzchniowe siarki rosło wraz ze wzrostem swobodnej energii powierzchniowej do wartości 54,7 mJ/m², po czym malało przy dalszym wzroście swobodnej energii powierzchniowej do wartości 71,3 mJ/m²;
- stwierdzono zbliżoną zależność (**Rys. 3**) pomiędzy wartością swobodnej energii powierzchniowej a powierzchniowym stężeniem siarki i odpornością na zacieranie stali 42CrMo4.

Przedstawione ustalenia upoważniają do sformułowania następujących wniosków:

- zmiany stanu energetycznego warstwy wierzchniej wpływają na jej reak- tywność, przez co mogą decydować o odporności na zacieranie adhezyjne i oddziaływanie z aktywnymi chemicznie dodatkami do substancji smarują- cych;
- świadome sterowanie zmianami, jakie do warstwy wierzchniej wprowadzają mechaniczne metody obróbkowe, może przygotowywać ją do współpracy

z aktywnymi środkami smarowymi i tym sposobem zwiększać jej odporności na zacieranie adhezyjne;

- charakterystyka stanu warstwy wierzchniej powinna uwzględniać – biorąc pod uwagę jej odporność na zacieranie adhezyjne – nie tylko parametry profilu chropowatości, mikrotwardość czy też strukturę krystaliczną, ale także jej parametry energetyczne (np. swobodną energię powierzchniową).

LITERATURA

1. Semenov A.P.: The phenomenon of seizure and its investigation, *Wear*, vol. 4, 1961, s. 1–9.
2. Czichos H., *Tribology: A system approach to the science and technology of friction, lubrication and wear*, Elsevier, Amsterdam, 1978.
3. Hersberger J., Ajayi O.O., Zhang J., Yoon H., Fenske G.R.: Evidence of scuffing initiation by adiabatic shear instability, *Wear*, vol. 258, 2005, s. 1471–1478.
4. Mediema A.R.: Surface energies of solid metals, *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 69, 1978, s. 287–292.
5. van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K.: Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angle, *Langmuir*, vol. 4, 1988, s. 884–891.
6. Hsu S.M., Gates R.S.: Boundary lubrication and boundary lubricating films, *Modern tribology handbook* (ed. Bhushan B.), vol. I, CRC Press, Boca Raton, 2001.
7. Kaźmierczak A.: Tarcie i zużycie zespołu tłok – pierścienie – cylinder, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
8. Podgornik B., Zajec B., Strnad S., Stana-Kleinschek K.: Influence of surface energy on interaction between hard coatings and lubricants, *Wear*, vol. 262, 2007, s. 1199–1204.
9. Wojciechowski Ł., Nosal S.: The preparation of surface layer of non-alloyed steel to cooperation with lubricating medium, *Journal of KONES*, nr 1/2009, s. 523–532.
10. Wojciechowski Ł., Nosal S.: Wpływ nagniatania naporowego na odporność na zacieranie, *Tribologia*, vol. 213 (3/2007), s. 411–420.
11. Black A.J., Kopalinsky E.M., Oxley P.L.B.: Analysis and experimental investigation of a simplified burnishing process, *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 39, 1997, s. 629–641.
12. El-Axir M.H., El-Khabeery: Influence of orthogonal burnishing parameters on surface characteristics for various materials, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 132, 2003, s. 82–89.
13. Wojciechowski Ł.: Tribologiczny aspekt analizy składowych stanu energetycznego warstwy wierzchniej, *Postępy Nauki i Techniki*, 11/2011, s. 115–125.
14. Wojciechowski Ł.: Wykorzystanie pracy adhezji i składowych swobodnej energii powierzchniowej do tribologicznej analizy stanu warstwy wierzchniej, *Tribologia*, vol. 240 (6/2011).

Summary

The analysis of an influence of the surface layer energy conditions of 42CrMo4 steel on its scuffing resistance is presented in this article. Energy conditions were investigated based on the free surface energy value calculated by the acid-base method. An increase of scuffing resistance together with free surface energy at lubrication of 42CrMo4 steel – EN-GJL-300 cast iron association by oil with chemical active EP additives was found. Additionally, using Auger electron spectroscopy, surface concentration of phosphorus and sulphur in relation to free surface energy was determined. The obtained results of scuffing tests and the concentration research of additives on steel surfaces were mooted to the discussion in the context of probable mechanisms characterising the scuffing process.

