

**Monika MAKOWSKA\***

## **BADANIE SKŁADU CHEMICZNEGO WARSTW GRANICZNYCH POWSTAJĄCYCH Z UDZIAŁEM EKOLOGICZNEGO ŚRODKA SMAROWEGO**

### **AN INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF BOUNDARY LAYERS FORMED IN THE PRESENCE OF SYNTHETIC LUBRICANT**

#### **Słowa kluczowe:**

rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), olej syntetyczny, poli- $\alpha$ -olefiny, ekologiczny dodatek uszlachetniający, właściwości przeciwzużyciowe

#### **Key words:**

X-Ray Photoelectron Spectroscopy, synthetic oil, poly- $\alpha$ -olefins, ecological additive, antiwear properties

#### **Streszczenie**

Zbadano skład chemiczny warstw granicznych powstających na powierzchni stali smarowanej podczas tarcia (w układzie kula-tarcza) olejem syntetycznym (PAO-4), zawierającym ekologiczny dodatek przeciwzużyciowy pochodzenia roślinnego. Do tego celu zastosowano rentgenowską spektroskopię fotoelektronową (XPS). Na roboczej powierzchni tarcia rejestrowano widma fotoelektro-

---

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

nów, głównie żelaza, węgla i tlenu. Mikrostrukturę warstw wierzchnich badano po uprzednim trawieniu jonowym wybranych obszarów roboczej powierzchni tarcia. Stwierdzono, że w wyniku zachodzących przemian powstają produkty organiczne. Skład chemiczny odkładanych warstw zmieniał się wraz z głębokością wytrawiania. W kolejnych warstwach odkrywanych podczas bombardowania roboczej powierzchni tarcia atomami  $Ar^+$  wraz ze spadkiem zawartości węgla następował wzrost zawartości żelaza.

## WPROWADZENIE

Warstwy powierzchniowe, powstające w wyniku tribochemicznych przemian składników środka smarowego, zapobiegają negatywnym skutkom interakcji nierówności powierzchni elementów trących, redukując tym samym ich zużycie. Na przemiany te składają się zarówno reakcje chemiczne zachodzące w obszarze styku tarciovego (w panujących tam warunkach temperatury i nacisków), mechanicznie inicjowane reakcje chemiczne, które mogą zachodzić tylko w warunkach tarcia, jak i termicznie indukowane reakcje chemiczne zachodzące na wierzchołkach nierówności w temperaturze błysku [L. 1, 2].

Jak wynika z doniesień literaturowych, dodatki uszlachetniające mogą reagować z powierzchniami elementów wężła tarcia [L. 3, 4]. Aktywne składniki środka smarowego odgrywają kluczową rolę w tworzeniu warstwy granicznej i – jednocześnie – uczestniczą w transformacji warstw wierzchnich trących elementów. W efekcie pomiędzy składowymi systemy tribologicznego zachodzi wiele sprzężeń zwrotnych. Determinują one mechanizmy procesów tribochemicznych kształtujących właściwości warstwy granicznej i warstwy wierzchniej, a w konsekwencji niezawodność eksploatowanych części maszyn oraz oszczędność materiałów konstrukcyjnych i energii.

Struktura chemiczna produktów tych przemian oraz mechanizmy ich powstawania wciąż jednak pozostają kwestią sporną. Przypuszcza się, że obok tlenków metali mogą to być sole kwasów karboksylowych (mydła), alkoholany, związki kompleksowe lub związki metaloorganiczne. Identyfikacja tych produktów zazwyczaj oparta jest na najłatwiej dostępnych metodach. Bardzo często jednak trudnymi do uniknięcia ograniczeniami są: niewystarczająca ilość materiału analitycznego, problemy z wyseparowaniem go z matrycy, a także brak odpowiednio czułej aparatury lub metodyk badawczych. Celowe jest więc poddawanie kompleksowym badaniom kompozycji modelowych. Cennych informacji może dostarczyć korelowanie wyników uzyskanych podczas badania powierzchni styku tarciovego oraz podczas badania produktów przemian tribochemicznych zachodzących w fazie ciekłej [L. 5].

Dotychczas przeprowadzone przez autorów badania wykazały efektywność smarną dodatku pochodzącego ze źródeł odnawialnych w oleju syntetycznym PAO [L. 6], który może być alternatywą dla produktów mineralnych [L. 7]. Powoduje on zmniejszenie intensywności zużycia współpracujących elementów

oraz wpływa na złagodzenie przebiegu ściernego zużycia tribologicznego, co przejawia się stosunkowo niską chropowatością roboczych powierzchni tarcia. Poznanie mechanizmu działania tego dodatku wymaga jednak identyfikacji struktury chemicznej produktów odpowiedzialnych za ochronę powierzchni tarcia.

Celem pracy było zbadanie składu chemicznego warstw granicznych powstających na powierzchni stali smarowanej podczas tarcia kompozycją oleju PAO-4i ekologicznego dodatku przeciwzużyciowego. Zastosowanie wysoko-czułej techniki, jaką jest rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (XPS – ang. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), umożliwi zbadanie składu elementarnego i otoczenia chemicznego pierwiastków w materiale, a także mikrostruktury powstających warstw wierzchnich (na podstawie gradientu rozkładu zidentyfikowanych pierwiastków w głąb warstwy).

## OBIEKTY I METODY BADAŃ

**Środek smarowy.** Do smarowania elementów wężła tarcia stosowano modelowe kompozycje smarowe, składające się z syntetycznej bazy olejowej (olej poli- $\alpha$ -olefinowy PAO-4, prod. Rafineria Gdańska) oraz 2,5% wag. niekonwencjonalnego dodatku uszlachetniającego pochodzenia roślinnego. Badany dodatek, oznaczony w niniejszej pracy symbolem DE [L. 6], jest wieloskładnikową kompozycją, w skład której wchodzi głównie nienasycone kwasy tłuszczowe (ok. 63%), estry wewnętrzne (ok. 18%) i nasycone kwasy karboksylowe (ok. 16%).

**Badania tribologiczne.** Badania tribologiczne miały na celu przygotowanie materiału badawczego do badań XPS. Prowadzono je za pomocą aparatu *T-11* z węzłem tarcia składającym się z obracającej się tarczy i dociskanej do niej kuli. Kule o średnicy  $\sim 6,35$  mm wykonane były ze stali 52100 (0,3  $\mu\text{m}$ ; 63 HRC), natomiast tarcze o średnicy  $\sim 25,4$  mm, grubości  $\sim 6$  mm i chropowatości 0,25  $\mu\text{m}$  – ze stali ŁH15 (odpowiednik 52100). Odległość punktu styku kula–tarcza od osi obrotu wynosiła  $\sim 10$  mm.

Stosowano smarowanie zanurzeniowe – środkiem smarowym były modelowe kompozycje PAO-4+2,5% DE dozowane w ilości  $\sim 2$  cm<sup>3</sup>. Badania tribologiczne przeprowadzono przy obciążeniu wężła tarcia 9,81 N i prędkości poślizgu 0,25 m/s, na drodze 3000 m, w temperaturze otoczenia. Dla każdej kompozycji smarowej przeprowadzono co najmniej trzy biegi badawcze. Po przeprowadzeniu badań tribologicznych tarcze przemywano n-heksanem, suszono pod obniżonym ciśnieniem i do czasu dalszych badań XPS przechowywano nad żelem krzemionkowym.

**Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa.** Badania XPS prowadzono za pomocą spektrometru *PHI-5700/660*. Widma wybranych fotoelektronów rejestrowano z obszaru tarczy (po teście tribologicznym) o średnicy 400  $\mu\text{m}$ , przy stałej energii przejścia 23,5 eV i kącie padania 45°. Do analizy stosowano

monochromatyczne źródło wzbudzenia Al K $\alpha$  o energii 1486,6 eV i nominalnej mocy 250 W. Dla zastosowanej energii wzbudzenia średnia droga swobodna fotoelektronów wynosi ok. 5÷20 Å (informacja o składzie chemicznym uzyskana na podstawie widm dotyczy warstwy wierzchniej o takiej grubości).

Widma fotoelektronów rejestrowano w szerokim zakresie energii wiązania (od 2 do 1400 eV) oraz dokonywano dokładnych pomiarów linii widmowych poszczególnych pierwiastków, wchodzących w skład warstwy wierzchniej (Fe2p, O1s, C1s). Wybrane obszary roboczej powierzchni tarcia (2×2 mm) poddawano trawieniu przy użyciu jonów Ar<sup>+</sup> o energii 2 keV i 4 keV (natężenie prądu trawienia wynosiło ok. 500 nA). Podczas rejestracji widm XPS nie prowadzono trawienia. Łączny czas trawienia wynosił 10 min (5 min jonami o energii 2 keV i 5 min jonami o energii 4 keV).

Dane uzyskane na podstawie badań XPS wykorzystano do zidentyfikowania pierwiastków, ich otoczenia chemicznego oraz gradientu ich rozkładu w głąb warstwy wierzchniej [L. 8, 9].

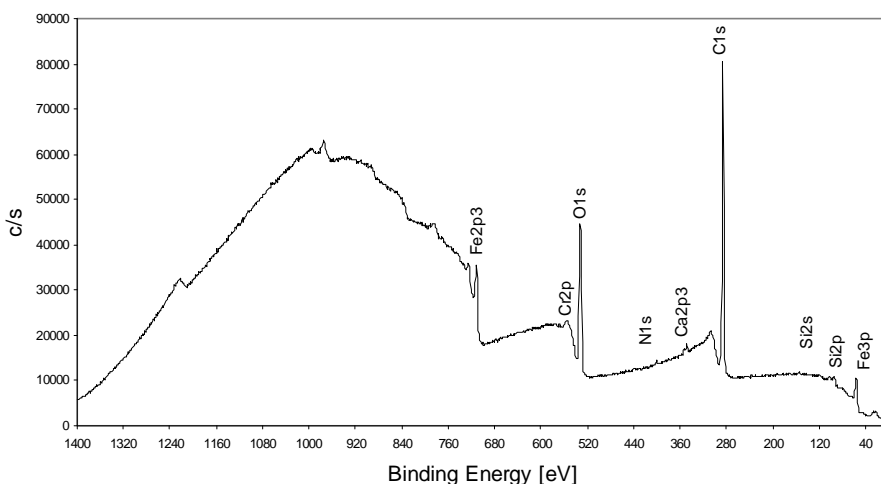
## WYNIKI BADAŃ

Zastosowany ekologiczny dodatek przeciwzużyciowy DE wykazywał szczególnie wysoką efektywność smarną w syntetycznym oleju bazowym PAO-4 ( $G_{oz} = 1007 \text{ N/mm}^2$ ) w odniesieniu do wyjściowego oleju bazowego ( $G_{oz} = 303 \text{ N/mm}^2$ ) oraz porównywalną do komercyjnego dodatku na bazie dialkyloditiofosforanu cynku ( $G_{oz} = 1102 \text{ N/mm}^2$ ) [L. 5]. Badania tribologiczne w układzie kula–tarcza miały na celu przede wszystkim przygotowanie materiału badawczego do badań XPS.

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa jest wysokoczułą techniką badania składu chemicznego i otoczenia chemicznego pierwiastków w materiale. Polega ona na wybiciu elektronu z zewnętrznej lub wewnętrznej powłoki elektronowej, w wyniku wzajemnego oddziaływania czynnika jonizującego (strumień fotonów o odpowiedniej energii) z atomem, i pomiarze jego energii kinetycznej. Nadmiar energii jest uwalniany w postaci kwantu promieniowania rentgenowskiego. Na podstawie pomiaru energii kinetycznej fotoelektronów (która jest różna dla różnych pierwiastków) można obliczyć energię wiązań elektronów na poszczególnych orbitalach, a tym samym wnioskować o naturze wiązań chemicznych w cząsteczce. W celu zidentyfikowania składu chemicznego warstw granicznych (na podstawie wiązań chemicznych występujących w strukturze powstających związków), odkładanych na roboczych powierzchniach tarcia, badaniom XPS poddano tarcze smarowane olejem syntetycznym, zawierającym ekologiczny dodatek przeciwzużyciowy [L. 10].

Na **Rys. 1** przedstawiono widmo przeglądowe, zarejestrowane na powierzchni tarczy smarowanej podczas tarcia PAO+DE, na podstawie którego wybrano obszary do skanowania o wysokiej rozdzielczości i zarejestrowano widma w wybranych obszarach emisji fotoelektronów. Stwierdzono, że w śla-

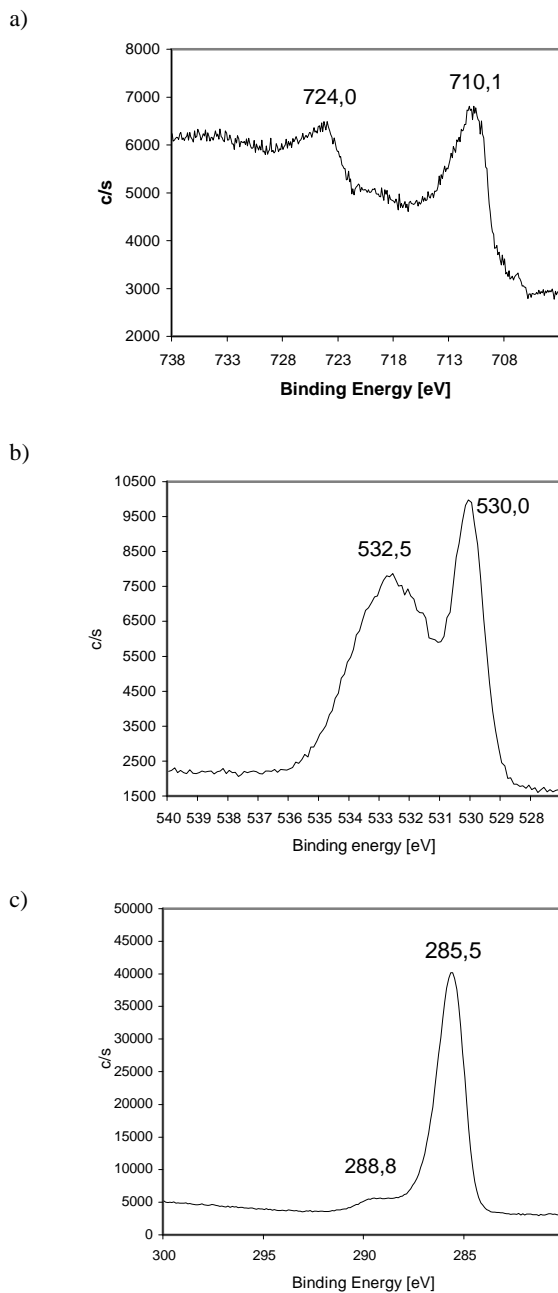
dzie tarcia występuje głównie węgiel, tlen i żelazo. W dalszych rozważaniach ograniczono się więc do szczegółowej analizy zawartości tych pierwiastków w poszczególnych warstwach materiału. Nie uwzględniano wpływu pozostałych pierwiastków ze względu na ich nieznaczny udział atomowy (ich sumaryczna zawartość nie przekraczała 2,3% atom.).



**Rys. 1. Przeglądowe widmo XPS roboczej powierzchni tarczy po tarceniu z udziałem kompozycji PAO+DE**

Fig. 1. XPS survey profile of the steel disk lubricated during friction with PAO+DE

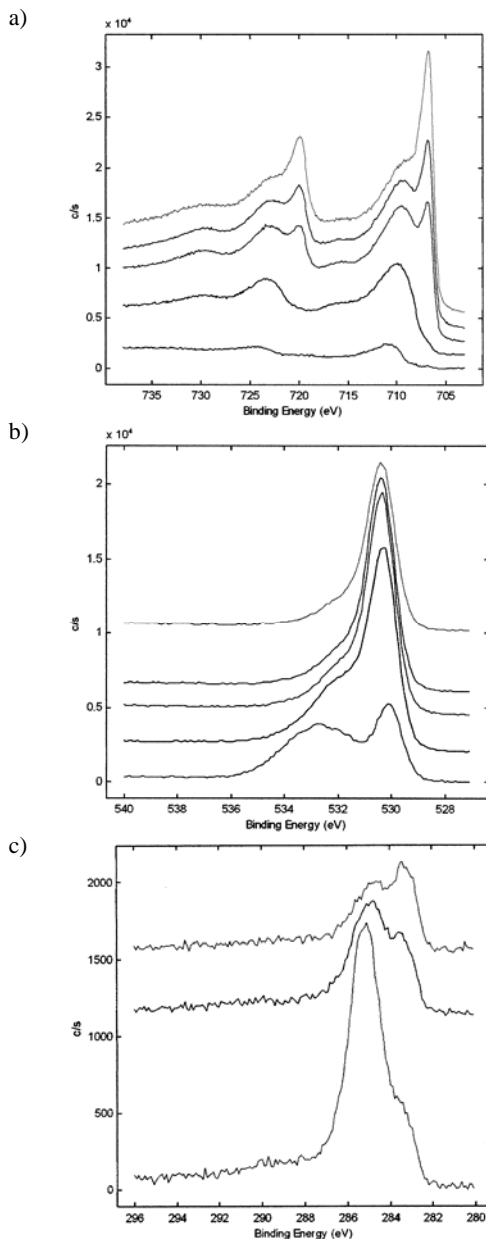
Widma XPS fotoelektronów Fe2p, O1s i C1s przedstawiono na **Rys. 2**. Skład chemiczny (jakościowy i ilościowy) warstwy granicznej wskazuje na obecność substancji organicznych na roboczej powierzchni tarcia. Oprócz pików 724 eV, leżącego poza zakresem interpretacyjnym tego obszaru, na **Rys. 2a** widoczny jest wyraźny sygnał ~710,1 eV, pochodzący od żelaza występującego w postaci związku chemicznego (energia wiązania dla elementarnego żelaza wynosi ok. 706–707 eV [**L. 11**]). Pasma to można przypisać zarówno tlenkom, wodoronadtlenkom, jak i karboksylanom oraz innym związkom żelaza o podobnych wiązaniach chemicznych [**L. 12**]. Tlen natomiast występuje na powierzchni w co najmniej dwóch stanach chemicznych. W zakresie fotoelektronów O1s w widmie XPS występują sygnały w pasmach 532,5 i 530 eV (**Rys. 2b**). Stosunkowo niska energia wiązania 530 eV jest charakterystyczna dla tlenu występującego w tlenkach, natomiast położenie pików 532,5 eV przypisuje się obecności grupy C=O w związkach organicznych lub wiązania C-H. W zakresie energii fotoelektronów 1s węgla (**Rys. 2c**) występuje natomiast sygnał (285,6 eV) odpowiadający wiązaniu C-O w karboksylanach [**L. 12, 13**] i wiązaniu C-H. Wysoka energia 288,8 eV, charakterystyczna dla grup karbonylowych, jest najprawdopodobniej wynikiem zgromadzenia ładunku dodatniego na nieprzewodzącej powierzchni warstwy organicznej.



**Rys. 2. Widma XPS fotoelektronów 2p żelaza (a), 1s tlenu (b) i 1s węgla (c) zarejestrowane na roboczej powierzchni tarczy po tarcii z udziałem kompozycji PAO+DE**

Fig. 2. XPS spectra of Fe2p (a), O1s (b) and C1s photoelectrons (c) recorded on the sliding disk surface after friction lubricated with PAO+DE

W celu zbadania mikrostruktury powstających warstw wierzchnich analizowany obszar próbki poddano trawieniu jonowemu (**Rys. 3**). We wszystkich



**Rys. 3. Widma XPS fotoelektronów Fe 2p (a), O 1s (b) i C 1s (c) zarejestrowane podczas trawienia jonowego roboczej powierzchni tarczy po tarczu z udziałem kompozycji PAO+DE**

Fig. 3. XPS spectra of Fe2p (a), O1s (b) and C1s photoelectrons (c) recorded during sputtering the sliding disk surface lubricated with PAO+DE

zaprezentowanych zestawach widm widoczne jest przemieszczenie sygnałów w kierunku niższych energii, w miarę postępowania procesu trawienia. Porównanie widm fotoelektronów Fe2p wskazuje na stopniową redukcję zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (710 eV) na rzecz metalicznego żelaza (ok. 707 eV). Ponadto w kolejnych widmach fotoelektronów O1s stopniowo zanika pasmo 532,5 eV, wzrasta natomiast natężenie pasma ~530 eV. Oznacza to, iż na roboczej powierzchni tarcia obecne są związki organiczne, a dalej w głąb stali identyfikowane są tylko tlenki żelaza. W zakresie charakterystycznym dla fotoelektronów C1s widoczne jest natomiast przesunięcie pasma ~285,5 eV w kierunku niższych energii, świadczące o powstawaniu wiązania chemicznego, odpowiadającego niektórym węglowodorom cyklicznym, natomiast 283,5 eV – węglíkowi żelaza.

Wyniki względnej analizy ilościowej obejmującej zmiany zawartości procentowej poszczególnych pierwiastków w badanym mikroobszarze w czasie trawienia jonowego przedstawiono w **Tab. 1**.

**Tabela 1. Skład pierwiastkowy warstwy wierzchniej roboczej powierzchni tarczy po tarcu z udziałem kompozycji PAO+DE**

Table 1. Elemental composition of products layered on the sliding disk surface during friction lubricated with PAO+DE

Pierwiastek	Stężenie atomowe [%]			
	przed trawieniem	1 min (2 keV)	5 min (2 keV)	5 min (4 keV)
<b>C 1s</b>	<b>70,57</b>	<b>36,11</b>	<b>11,27</b>	<b>4,99</b>
N 1s	0,52	0,44	0,42	0,20
<b>O 1s</b>	<b>22,90</b>	<b>37,63</b>	<b>38,96</b>	<b>22,55</b>
Si 2p	1,11	1,19	0,62	0,18
Ca 2p	0,47	0,93	0,34	0,00
Cr 2p	0,18	0,38	1,01	1,36
<b>Fe 2p</b>	<b>4,25</b>	<b>23,32</b>	<b>47,38</b>	<b>70,73</b>

Obecność ok. 70% atom. węgla i niemal 23% atom. tlenu na powierzchni próbki może potwierdzać występowanie związków organicznych, zwłaszcza że zawartość żelaza kształtuje się na poziomie 4% atom. Wraz ze spadkiem zawartości węgla (po 10 min trawienia ~5% atom.) następuje stopniowy wzrost zawartości żelaza w kolejnych warstwach (po 10 min trawienia ponad 70% atom.), odkrywanych podczas bombardowania próbki jonami Ar<sup>+</sup>.

## PODSUMOWANIE

Na powierzchni roboczej tarczy smarowanej podczas tarcia w temperaturze pokojowej olejem syntetycznym PAO, uszlachetnionym ekologicznym dodatkiem, odkłada się warstwa związków organicznych. Na podstawie szczegółowych badań XPS zidentyfikowano skład chemiczny warstwy granicznej. Stwierdzono obecność związków o strukturze karboksylanów żelaza oraz



w głębszych warstwach węglowodorowych związków cyklicznych bądź kompleksowych związków żelaza oraz tlenków żelaza.

## LITERATURA

1. Hsu S.M. et al.: Tribochemistry induced by nano-mechanical scratches. Proc. of Int. Tribology Contr., Nagasaki (Japan), 2000, 25–30.
2. Sutter G., Ranc N.: Flash temperature measurement during dry friction process at high slipping Speer. Wear, 2010, 268, 1237–1242.
3. Martin J.M., Grossiord C., Le Mogne T., Igarashi J.: Transfer films and friction under boundary lubrication. Wear, 2000, 245, 107–115.
4. Adhvaryu A., Erlan S.Z., Perez J.M.: Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants. Wear, 2004, 257, 359–367.
5. Makowska M., Grądkowski M.: Przemiany chemiczne poli- $\alpha$ -olefin (PAO) w warunkach tarcia. Problemy Eksploatacji, 2004, 1, 203–212.
6. Makowska M., Molenda J., Siwiec E.: Ocena efektywności przeciwzużyciowej ekologicznego dodatku smarnego w syntetycznym oleju bazowym. Tribologia, 2005, 5, 141–150.
7. Willing A.: Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products. Chemosphere, 2001, 43, 89–98.
8. Makowska M., Siwiec E.: Przemiany chemiczne syntetycznego środka smarnego zawierającego ekologiczny dodatek przeciwzużyciowy zachodzące w warunkach tarcia. Tribologia, 2013, 2, 129–139.
9. Hüfner S.: Photoelectron spectroscopy: principles and applications. Springer Berlin Heidelberg, 1996.
10. Makowska M., Molenda J., Siwiec E., Grądkowski M.: Application of the produkt of vegetable oil chemical modification as antiwear additive in PAO-based lubricants. Proc. Of Joint European Conference on Tribology and Final Conference on COST 532 Action: Triboscience and Tribotechnology “ECOTRIB, Lubljana (Slovenia), 2007, 401–411.
11. Cavdar B., Ludem K.C.: Dynamics of dual film formation in boundary lubrication of steels. Part II. Chemical analyses. Wear, 1991, 148, 329–346.
12. Liu W., Chen S., Xue Q., Zhang Z.: Dispersion of nano-particles in mineral oil – a super lubricant. Proc. of Symp. “Lubricating materials and tribochemistry”, Lanzhou (China), 1998, 159–172.
13. Ng L.M., Lyth E., Zeller M.V., Boyd D.L.: Surface chemistry of perfluoro ethers: an infrared study of the thermal decomposition of  $(C_2F_5)O$  on  $Al_2O_3$ . Langmuir, 1995, 11, 127–135.

## Summary

**This paper presents an investigation of the chemical structure of boundary layers forming on steel surface during friction (ball-on-disc system) lubricated with synthetic oil (PAO-4), containing an ecological (vegetable-originated) antiwear additive. Sliding surfaces have been examined**

by

**X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) – Fe2p, C 1s and O1s profiles were recorded. Investigated surfaces were subjected to an ion sputtering ( $\text{Ar}^+$ ). The research concludes that some organic compounds are layered in the sliding contact area. The chemical composition of the layers varied along with the sputter depth. In consecutive uncovered layers, iron content increased and the carbon content decreased simultaneously.**