

**Łukasz Wojciechowski\***

## TRIBOLOGICZNY ASPEKT ANALIZY SKŁADOWYCH STANU ENERGETYCZNEGO WARSTWY WIERZCHNIEJ

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono tribologiczny punkt widzenia na zmiany stanu energetycznego zachodzące w warstwie wierzchniej. Zmiany stanu energetycznego wywoływano mechanicznie stosując obróbkę nagniataniem naporowym stali 42CrMo4 z różnymi siłami docisku narzędzi. Stan energetyczny badano w oparciu o wyznaczanie wartości swobodnej energii powierzchniowej obliczanej metodami: dyspersyjno-polarną i kwasowo-zasadową. Dla obu metod stwierdzono wzrost swobodnej energii powierzchniowej w zależności od siły nagniatania. Otrzymane wyniki badań (wraz ze składowymi charakterystycznymi dla obliczeń swobodnej energii powierzchniowej) poddano dyskusji w kontekście odporności na zacieranie adhezyjne i współpracy warstwy wierzchniej z substancją smarującą.

**Słowa kluczowe:** warstwa wierzchnia, stan energetyczny, swobodna energia powierzchniowa, adhezja

### Wprowadzenie

We współczesnej tribologii coraz większą uwagę zwraca się na energetyczne aspekty konstytuowania warstwy wierzchniej, w których to upatruje się źródła implikacji niektórych zjawisk oraz procesów (np. zacierania adhezyjnego). Pojęcie stanu energetycznego warstwy wierzchniej przedstawić można jako ilościową charakterystykę jej potencjału termodynamicznego, będącego efektem poziomu energii jaki zmagazynowany został w elementarnych składnikach jej struktury (atomach, cząsteczkach i łączących je wiązaniach) oraz wynikającego z ukształtowania jej sieci krystalicznej [11]. 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 określa jest co prawda bezpośrednio na powierzchni ciała stałego, ale jej wartość wynika m. in. ze struktury elektrycznej warstwy wierzchniej – co pozwala na obserwację zmian jej stanu energetycznego.

Problematyka wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego (zwłaszcza stopów metali) uznawana jest za stosunkowo trudny obszar fizykochemii powierzchni. Pomimo tego opracowano co najmniej kilka metod eksperymentalno-obliczeniowych pozwalających na określenie wartości swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego. Dużą część spośród tych metod ma swoje źródło w metalurgii, gdzie zagadnienie wyznaczania

\* *Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, Politechnika Poznańska, lukasz.wojciechowski@put.poznan.pl*

swobodnej energii powierzchniowej metali związane jest ściśle z ich napięciem powierzchniowym w stanie ciekłym. Literatura przedmiotu (np. B.C. Allen [1]) podaje, że napięcie powierzchniowe metali w stanie ciekłym jest zależne od temperatury, przy czym zależność ta dla większości metali ma charakter liniowy (w obszarze pomiędzy temperaturą topnienia a temperaturą parowania). Zależność ta odwzorowana została w tzw. równaniu Gibbsa-Helmholtza, którego postać przedstawia się następująco:

$$\gamma_s = \gamma_m + \frac{d\gamma}{dT}(T - T_m) \quad (1)$$

gdzie:  $\gamma_s$  – napięcie powierzchniowe (swobodna energia powierzchniowa) [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ] w temperaturze  $T$  [K],  $\gamma$  – napięcie powierzchniowe [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ] w temperaturze topnienia ( $T_m$ ) [K],  $d\gamma/dT$  – współczynnik temperaturowy (dla metali zawsze ujemny).

W swojej pracy [8] J. Lyklema udowadnia prawdziwość równania (1) również dla temperatur niższych niż temperatura topnienia. Zgodnie zatem z takim założeniem, na podstawie zależności (1) można obliczyć także swobodną energię powierzchniową (ponieważ dla ciał stałych odpowiada ona napięciu powierzchniowemu cieczy). Niestety dużym ograniczeniem tej metody jest fakt, że wartości współczynnika temperaturowego znane są głównie dla pierwiastków metalicznych a nie dla stopów, co znacznie ogranicza jej stosowalność w przypadku materiałów konstrukcyjnych. Znane są badania (ich analizę przedstawiono w pracy [9]) poświęcone wpływowi różnych dodatków do metali (np. węgla lub tlenu do żelaza) na ich napięcie powierzchniowe – jest to jednak niewielka skala oddziaływań w stosunku do tych jakie zachodzą w stopach typu stale, żeliwa itp. Ponadto w metalurgii spotyka się także inne metody określania energii powierzchniowej na podstawie właściwości materiałowych (np. modułu Younga, twardości, modułu Kirchhoffa), jednakże wszystkie spośród nich charakteryzują pewne ograniczenia. Jednym z nich jest stosowalność przede wszystkim do pierwiastków metalicznych a nie stopów. Ograniczanie to jest dość istotne w budowie maszyn, w której materiałami konstrukcyjnymi są różnego rodzaju stopy. Inne ograniczenie może dotyczyć konieczności stosowania bardzo wysokich temperatur (nawet temperatury topnienia – jak w metodzie Allena powyżej). W konsekwencji, większość zmian jakie wprowadzane są do warstwy wierzchniej przez metody obróbkowe jest niwelowana. Nie można zatem zidentyfikować ich wpływu na stan energetyczny warstwy wierzchniej.

Wymienione ograniczenia można wyeliminować stosując inną, najpowszechniejszą metodę wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej opartą o badania zwilżalności analizowanych powierzchni. W przypadku, kiedy na powierzchni ciała stałego tworzy się kropla cieczy, należy uznać, że jej zwilżanie jest niecałkowite. Tendencja do zwilżalności ciała stałego przez ciecz związana jest przede wszystkim z pracą adhezji i pracą kohezji. Pierwsza z wymienionych wielkości charakteryzuje pracę konieczną do oderwania cieczy od jednostkowej powierzchni ciała stałego z równoczesnym utworzeniem dwóch nowych powierzchni o tej samej wielkości: powierzchni ciecz-gaz i ciało stałe-gaz.

Pracę adhezji  $W_a$  można przedstawić jako:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{sL} \quad (2)$$

gdzie:  $\gamma_s$  – napięcie powierzchniowe ciała stałego (czyli swobodna energia powierzchniowa) [ $\text{mJ/m}^2$ ],  $\gamma_L$  – napięcie powierzchniowe cieczy [ $\text{mJ/m}^2$ ],  $\gamma_{SL}$  – napięcie międzyfazowe na granicy ciała stałego i cieczy [ $\text{mJ/m}^2$ ].

W przypadku, kiedy na powierzchni ciała stałego tworzy się kropla cieczy, należy uznać, że jej zwilżanie jest niecałkowite. Zjawisko to opisuje się za pomocą kąta zwilżania, wykorzystując tzw. równanie Younga:

$$\gamma_s \cos \Theta = \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (3)$$

gdzie:  $\Theta$  – kąt zwilżania.

Podstawiając równanie Younga do zależności na obliczenie pracy adhezji, otrzyma się bardziej użyteczną zależność do obliczenia tej wielkości, zwaną równaniem Younga-Dupr e:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \Theta) \quad (4)$$

Równanie to charakteryzują duże możliwości wykorzystania praktycznego, ponieważ współczesna nauka proponuje metody stosunkowo dokładnego, doświadczonego wyznaczania kąta zwilżania. Jeżeli do zwilżania zastosowana zostanie ciecz o znanym napięciu powierzchniowym – w doc prosty sposób wyznaczyć można pracę adhezji  $W_a$ . Oszacowanie tego parametru może miec szczególne znaczenie dla wyjaśnienia zjawiska adhezji i czynników ją wywołujących. Jest to interesujące zwlaszcza w kontekście tarcia metali, którego konsekwencj może byc implikacja procesu zużywania adhezyjnego, wraz z jego najbardziej patologiczną form – zacierania. Ponadto, możliwość pomiaru kąta zwilżania stanowi punkt wyjścia do obliczeń analizy, których efektem jest ilościowe oszacowanie swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego. Warto także zauważyć, że możliwe jest określenie nie tylko energii jako wartości całkowitej ale także jej składowych, co może stanowic asumpt do analizy powierzchni także pod kątem jej współpracy z substancjami smarującymi. Współcześnie wykorzystuje się dwa podejścia do tej problematyki: dyspersyjno-polarne oraz kwasowo-zasadowe.

Podejście dyspersyjno-polarne, nazywane także podejściem Owensa-Wendta [10] zakłda, że swobodna energia powierzchniowa stanowi sumę składowej dyspersyjnej  $\gamma_s^d$  oraz składowej polarnej  $\gamma_s^p$ , w skłd której wchodzi przede wszystkim wiązania wodorowe oraz oddziaływanie dipol-dipol. Wykorzystując to załwienie sformułowano zależnośc określającą napięcie międzyfazowe na granicy ciała stałego i cieczy [7]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (5)$$

gdzie:  $\gamma_s^d$  – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej,  $\gamma_s^p$  – składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej,  $\gamma_L^d$  – składowa dyspersyjna napięcia powierzchniowego cieczy,  $\gamma_L^p$  – składowa polarna napięcia powierzchniowego cieczy.

Porównując zależnośc Owensa-Wendta z równaniem Younga (3), otrzymuje się równanie o następującej postaci [7]:

$$\gamma_L (1 + \cos \Theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (6)$$

Wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej dla tej podejścia dyspersyjno-polarnego opiera się na pomiarach kąta zwilżania dla dwóch różnych cieczy na tej samej powierzchni (w praktyce są to zwykle woda oraz diiodometan).

Za bardziej dokładne chemicznego punktu widzenia uważa się podejście Van Ossa (np. w pracy [14]), w którym swobodną energię powierzchniową dzieli się na składową Lifshitz-Van der Waalsa (oznaczaną indeksem „LW” we wzorze (7)), składową kwasową (oznaczenie „A” we wzorze (7)) oraz składową zasadową (oznaczenie „B” we wzorze (7)). Uwzględniając równanie Younga i rozpisując założenia Van Ossa dla przypadku ciało stałe-ciecz otrzymuje się zależność [7]:

$$\gamma_L(1 + \cos \Theta) = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_L^B \gamma_S^A)^{1/2} + 2(\gamma_L^A \gamma_S^B)^{1/2} \quad (7)$$

Do pomiarów kąta zwilżania w metodzie Van Ossa używa się trzech cieczy wzorcowych, którymi są, stosowane już w metodzie polarno-dyspersyjnej woda i diiodometan, a także dodatkowo formamid.

Podsumowując kwestię wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej metodami Owens-Wendta oraz Van Ossa należy wyraźnie podkreślić, że metody te nie pozwalają na obliczenie jej całkowitej wartości. Możliwe jest jednak oszacowanie niektórych jej składowych, które pozwalają na analizę stanu energetycznego warstwy wierzchniej pod kątem jej współpracy z substancjami smarującymi i odporności na niektóre formy zużywania tribologicznego.

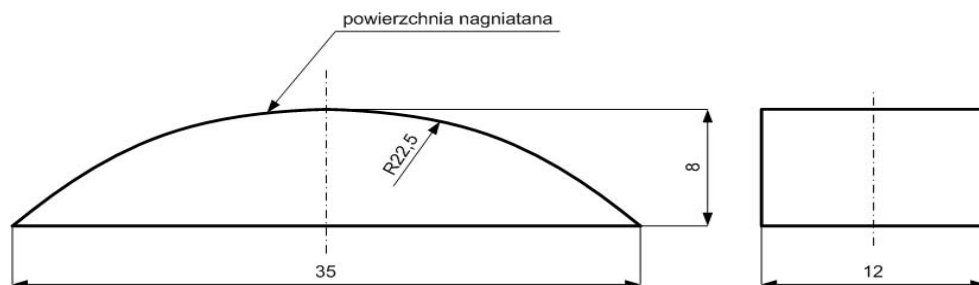
Uwzględniając przedstawione pokrótce rozważania dotyczące wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej zrealizowano cel pracy, którym była ocena stanu energetycznego warstwy wierzchniej stali 42CrMo4 po nagniataniu.

## 1. Metodyka badań

Próbki wykorzystane w badaniach wykonano ze stali 42CrMo4 w formie pierścieni o średnicy zewnętrznej 45 mm i szerokości 12 mm. Powierzchnie cylindryczne wszystkich próbek poddano szlifowaniu, aż do osiągnięcia na nich parametru chropowatości 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. 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 równej 18 mm. Dobór parametrów nagniatania oparto na doniesieniach literaturowych [2, 5] 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 przejść 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 (automatyczną przecinarką taśmową w obecności cieczy chłodząco-smarującej) próbki o wymiarach i kształcie pokazanych na rys. 1.



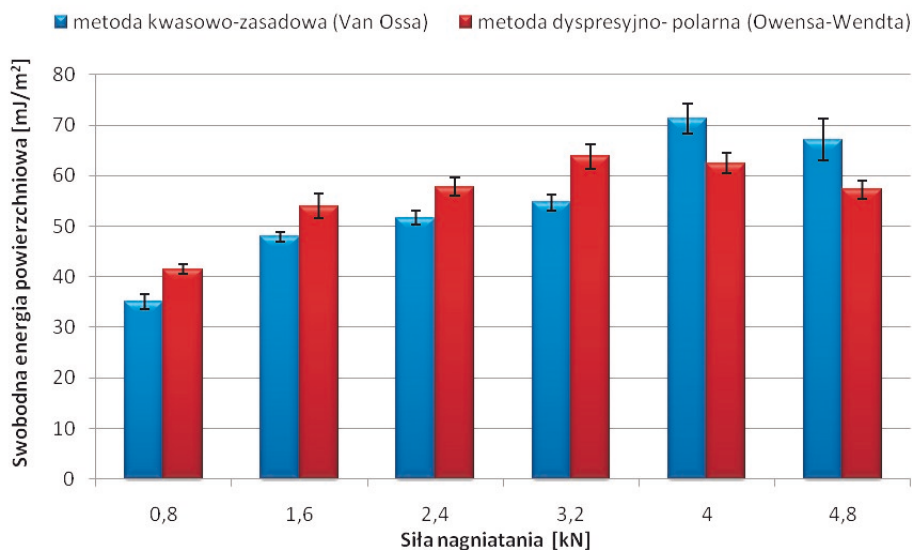
Rys. 1. Kształt i wymiary próbek przeznaczonych do badania kąta zwilżania

Na powierzchni tak przygotowanych próbek osadzano krople wody o specjalnej czystości oraz diiodometanu i formamidu, o objętości 2  $\mu\text{l}$ . Krople osadzono metodą tzw. kropli uwięzionej, polegającej na tym, że 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 wykorzystano zarówno metodę dyspersyjno-polarną Owensa-Wendta jak i kwasowo-zasadową Van Ossa. Całą procedurę, tj. pomiary kąta zwilżania i obliczanie swobodnej energii powierzchniowej powtarzano dla 3 losowo wybranych próbek z każdej partii.

## 2. Wyniki badań i ich dyskusja

Na rys. 2 pokazano wartości swobodnej energii powierzchniowej wyznaczonej metodą dyspersyjno-polarną oraz kwasowo-zasadową w zależności od siły nagniatania. Analiza przedstawionego wykresu wskazuje na wyraźny wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej wraz ze wzrostem siły nagniatania. Wzrost ten można zaobserwować dla obydwu metod obliczeniowych: kwasowo zasadowej i dyspersyjno-polarnej. W przypadku pierwszej metody podwyższenie swobodnej energii powierzchniowej wyniosło 36,2  $\text{mJ}/\text{m}^2$  (od 35,1  $\text{mJ}/\text{m}^2$  dla siły nagniatania 0,8 kN do 71,3  $\text{mJ}/\text{m}^2$  dla siły nagniatania 4,0 kN). Dla metody Owensa-Wendta stan energetyczny warstwy wierzchniej podniósł się o 22,3  $\text{mJ}/\text{m}^2$  (od 41,5  $\text{mJ}/\text{m}^2$  dla siły nagniatania 0,8 kN do 63,8  $\text{mJ}/\text{m}^2$  dla siły nagniatania 3,2 kN). Optimum wartości swobodnej energii powierzchniowej w metodzie dyspersyjno-polarnej otrzymano dla siły nagniatania 3,2 kN, warto jednak zauważyć, że dla siły 4,0 kN jej

spadek ma niewielką wartość  $1,3 \text{ mJ/m}^2$  (uwzględniając wartości odchyłeń standardowych średnich trudno tutaj mówić o istotnych statystycznie różnicach). Uogólniając zatem, można stwierdzić, że stan energetyczny osiąga najwyższy poziom w przedziale sił nagniatania ( $3,2 \div 4,0$ ) kN, po czym następuje jego spadek – co potwierdzają obydwie z zastosowanych metod obliczeniowych. Tendencja ta lepiej uwidacznia się jednak dla wartości otrzymanych metodą Owensa-Wendta.



Rys. 2. Zależność swobodnej energii powierzchniowej od siły nagniatania

Spadek wartości swobodnej energii powierzchniowej dla najwyższej siły nagniatania ma prawdopodobny związek ze zjawiskiem „nasylenia zgniotem”. 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 mikro-twardość.

Przebieg wykresów na rys. 2 wydaje się dość oczywisty z uwagi na fakt, że podczas nagniatania część dostarczonej energii mechanicznej pozostaje zmagazynowana w materiale powodując wzrost jego energii wewnętrznej. Zakumulowana w taki sposób energia może stać się siłą napędową wielu zjawisk zachodzących na powierzchni odkształconego metalu i powodować wzrost aktywności adsorpcyjnej i chemicznej warstwy wierzchniej oraz zdolności do dyfuzji. W efekcie warstwa wierzchnia łatwiej oddziałuje z tlenem oraz wykazuje większą skłonność do tworzenia szepień adhezyjnych, jako konsekwencji ułatwienia osiągnięcia i przekroczenia progu energetycznego, niezbędnego do powstawania silnych wiązań metalicznych. To z kolei przekładać się może na inicjację procesu zacierania, a w konsekwencji do zatarcia i awaryjnego unieruchomienia węzła tarcia.

Dla dokładniejszej analizy stanu energetycznego warstwy wierzchniej, w tab. 1 zestawiono wartości swobodnej energii powierzchniowej wraz z ich składowymi charakterystykami.

stycznymi dla poszczególnych metod obliczeniowych. Łatwo zauważyć prawidłowość, która dotyczy obu przypadków: początkowy wzrost, a następnie utrzymywanie się na zbliżonym poziomie stałej dyspersyjnej  $\gamma_s^d$  oraz odpowiadającej jej (choć nie do końca tożsamej) stałej Lifshitz-van der Waalsa  $\gamma_s^{LW}$  w metodzie Van Ossa.

**Tabela 1.** Składowe swobodnej energii powierzchniowej wyznaczonej metodami Van Ossa i Owensa-Wendta

Rodzaj próbki	Swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]				
	Wyznaczona metodą Van Ossa <sup>1)</sup>		Wyznaczona metodą Owensa-Wendta <sup>2)</sup>		
Nagniatana siłą <b>0,8 kN</b>	$\gamma_s=35,1$		$\gamma_s=41,5$		
	$\gamma_s^{LW}=32,5$	$\gamma_s^{AB}=2,6$		$\gamma_s^d=32,1$	$\gamma_s^p=9,4$
		$\gamma_s^A=9,4$	$\gamma_s^B=0,18$		
Nagniatane siłą <b>1,6 kN</b>	$\gamma_s=47,9$		$\gamma_s=54,0$		
	$\gamma_s^{LW}=44,4$	$\gamma_s^{AB}=3,5$		$\gamma_s^d=44,6$	$\gamma_s^p=9,3$
		$\gamma_s^A=3,2$	$\gamma_s^B=1,0$		
Nagniatane siłą <b>2,4 kN</b>	$\gamma_s=51,7$		$\gamma_s=57,8$		
	$\gamma_s^{LW}=42,0$	$\gamma_s^{AB}=9,7$		$\gamma_s^d=42,3$	$\gamma_s^p=15,5$
		$\gamma_s^A=4,1$	$\gamma_s^B=5,7$		
Nagniatane siłą <b>3,2 kN</b>	$\gamma_s=54,7$		$\gamma_s=63,8$		
	$\gamma_s^{LW}=42,4$	$\gamma_s^{AB}=12,2$		$\gamma_s^d=42,8$	$\gamma_s^p=21,0$
		$\gamma_s^A=0,9$	$\gamma_s^B=42,6$		
Nagniatane siłą <b>4,0 kN</b>	$\gamma_s=71,3$		$\gamma_s=62,5$		
	$\gamma_s^{LW}=44,5$	$\gamma_s^{AB}=26,7$		$\gamma_s^d=44,7$	$\gamma_s^p=17,8$
		$\gamma_s^A=3,8$	$\gamma_s^B=46,5$		
Nagniatane siłą <b>4,8 kN</b>	$\gamma_s=68,3$		$\gamma_s=57,3$		
	$\gamma_s^{LW}=44,2$	$\gamma_s^{AB}=22,9$		$\gamma_s^d=44,4$	$\gamma_s^p=12,9$
		$\gamma_s^A=4,0$	$\gamma_s^B=32,8$		

<sup>1)</sup> Oznaczenia składowych swobodnej energii powierzchniowej dla metody Van Ossa:  $\gamma_s^{LW}$  – składowa Lifshitz-van der Waalsa,  $\gamma_s^{AB}$  – składowa kwasowo-zasadowa ( $\gamma_s^A$  – składowa kwasowa,  $\gamma_s^B$  – składowa zasadowa).

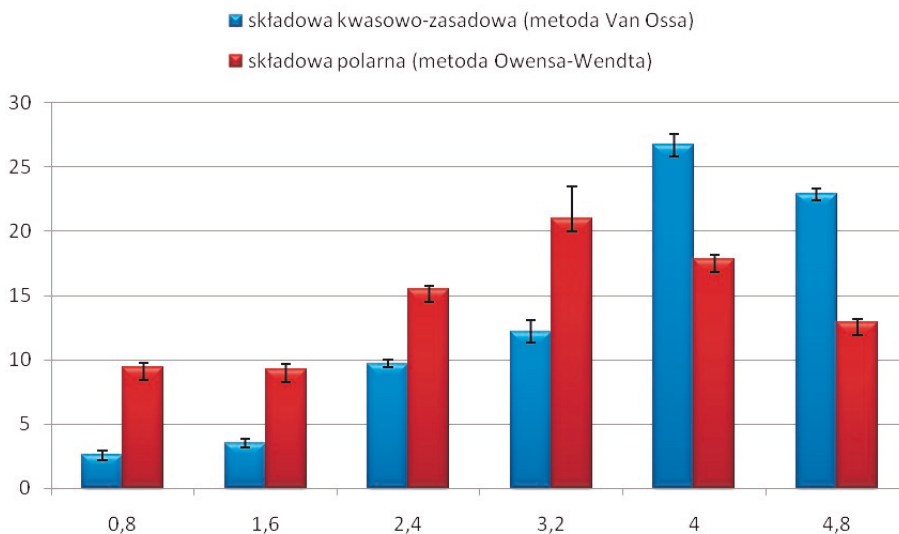
<sup>2)</sup> Oznaczenia składowych swobodnej energii powierzchniowej dla metody Owensa-Wendta:  $\gamma_s^d$  – składowa dyspersyjna,  $\gamma_s^p$  – składowa polarna.

Oznacza to, że tylko pomiędzy siłami nagniatania 0,8 kN, a 1,6 kN składowe te miały istotny udział we wzroście wartości swobodnej energii powierzchniowej. Taki stan rzeczy jest być może związany z tym, że w odkształcenia plastyczne w swej początkowej fazie mają największy wpływ na ukształtowanie struktury krystalograficznej warstwy wierzchniej, co mogło przełożyć się na zmianę oddziaływań dyspersyjnych. Stosowanie kolejnych sił nagniatania w mniejszy sposób wpływało na ukierunkowanie krystalograficzne, a bardziej na gęstość upakowania krystalitów i akumulację energii mechanicznej. Uwzględniając tribologiczny aspekt tego zagadnienia należy zaznaczyć, że siły dyspersyjne mają co prawda istotne znaczenie dla zjawiska adhezji, ale w tym przypadku (mechanicznej aktywacji energetycznej



warstwy wierzchniej) nie one decydować będą o ewentualnym zwiększeniu skłonności materiałów skojarzenia tarcowego do powstawania szperei adhezyjnych. Nie będzie miało to także wpływu na oddziaływania powierzchni stali-środek smarowy, przy zastosowaniu standardowych środków smarowych, tj. takich, do kompozycji których nie zastosowano dodatków tribochemicznych (przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych). Węglowodory tworzące środki smarowe są apolarne, tak więc ich oddziaływanie z powierzchnią zależy od sił dyspersyjnych oraz ujętych w składowej  $\gamma_s^{LW}$  oddziaływań wodorowych. W związku z tym, że dla większości rozpatrywanych przypadków składowe  $\gamma_s^{LW}$  oraz  $\gamma_s^d$  utrzymują stały lub zbliżony poziom, nie będą one miały większego znaczenia dla zachowania systemu tribologicznego w kontekście odporności na zużywanie adhezyjne i współpracy ze środkiem smarowym bez dodatków AW i EP.

Inaczej niż dla składowych  $\gamma_s^{LW}$  oraz  $\gamma_s^d$  zmiany składowej polarnej oraz kwasowo-zasadowej są w wyraźny sposób uzależnione od wzrostu siły nagniatania (a więc stopnia akumulacji energii mechanicznej w warstwie wierzchniej). Celem ułatwienia analizy zmian tych składowych w zależności od siły nagniatania, na rys. 3 przedstawiono je w postaci wykresów. Dla podejścia Van Ossa zaobserwować można stały wzrost składowej kwasowo-zasadowej  $\gamma_s^{AB}$  począwszy od siły nagniatania równej 0,8 kN aż do jej wartości równej 4 kN. Całkowite podwyższenie wartości tej składowej wyniosło 24,1 mJ/m<sup>2</sup> (z 2,6 mJ/m<sup>2</sup> dla nagniatania z siłą 0,8 kN do 26,7 mJ/m<sup>2</sup> dla nagniatania z siłą 0,8 kN). Dopiero dla najwyższej siły nagniatania – 4,8 kN zaobserwowano stosunkowo niewielki spadek wartości tej składowej (o 3,8 mJ/m<sup>2</sup>).



**Rys. 3.** Wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej: kwasowo-zasadowej oraz polarnej w zależności od siły nagniatania

Składowa kwasowo zasadowa  $\gamma_s^{AB}$  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.



Rozpatrując teorię Lewisa należy dokładnie wyjaśnić wykorzystywane w niej pojęcia kwasu i zasady. Zgodnie zatem 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 elektronowej 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 węglowodorowego środka smarowego o zasadowym (zgodnie z teorią Lewisa) charakterze może prowadzić do tworzenia trwałych warstwek granicznych. Innym potwierdzeniem takiego stanu rzeczy jest to, że składowa  $\gamma_s^{AB}$  świadczy także (co jest oczywiste w kontekście teorii Lewisa) o wiązaniach jonowych powstających w układzie kwasowo zasadowy. Wiązania jonowe powstają najczęściej w konfiguracji metal-niemetal, w związku z czym rosnąca (wraz z siłą nagniatania) wartość składowej kwasowo-zasadowej może stanowić asumpt do tworzenia warstwek granicznych. Warto jednak nadmienić, że opracowana przez Van Ossa i jego współpracowników metoda należy do stosunkowo młodych propozycji i przez niektórych Autorów uznawana jest za nieco kontrowersyjną (np. [4, 9, 14]), a wyniki otrzymywane tą drogą za niejednoznaczne w interpretacji i różniące się od wartości uzyskiwanych alternatywnymi metodami.

Zmiany składowej polarnej (rys. 3) w metodzie Owensa-Wendta wskazują na jej maksymalną wartość dla siły nagniatania 3,2 kN. Utrzymująca się na podobnym poziomie wartość składowej dyspersyjnej sprawia, że to właśnie składowa polarna wpływa na całościowe zmiany swobodnej energii powierzchniowej. Wzrost składowej  $\gamma_s^P$  może mieć bardzo ścisły związek ze wzrostem składowej kwasowo-zasadowej  $\gamma_s^{AB}$ . Źródłem takiego a nie innego zachowania jest to, że wspomniane wcześniej wiązania jonowe należą do wiązań szczególnie mocno spolaryzowanych, więc wzrost tej składowej może potwierdzać w jakimś stopniu spostrzeżenia zawarte dla rezultatów obliczeń metodą Van Ossa.

### 3. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badaniach wskazują na istotny wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej stali 42CrMo4 wraz ze wzrostem siły nagniatania, które to zastosowano jako metodę obróbki wprowadzająca do warstwy wierzchniej energię mechaniczną. Otrzymane rezultaty uzyskano dwoma metodami: dyspersyjno-polarnej Owensa-Wendta oraz kwasowo-zasadowej opracowanej przez Van Ossa i współpracowników. Na podstawie analizy składowych swobodnej energii powierzchniowej stwierdzono, że odpowiedzialne za jej wzrost w tym eksperymencie są składowa kwasowo-zasadowa (w metodzie Van Ossa) i polarna (w metodzie Owensa-Wendta). Opierając się na teorii kwasów i zasad Lewisa oraz polaryzacji wiązań jonowych stwierdzić można, że zmiany w takiej postaci mogą zostać

wykorzystane do przygotowania warstwy wierzchniej pod kątem jej współpracy z substancją smarującą. Wniosek ten ma jednak tylko podłoże teoretyczne i należałoby eksperymentalnie potwierdzić jego słuszność.

Wykonane badania stanowią uzupełnienie wcześniejszych prac Autora (np. [12, 13]) poświęconych stanowi energetycznemu warstwy wierzchniej i jego wpływem na odporność na zacieranie adhezyjne oraz współpracę z substancją smarującą. Wyniki tych badań pozwalały dość jednoznacznie stwierdzić, że wzrost stanu energetycznego dla materiałów żelaznych (stale, żeliwa) przekłada się na pogorszenie ich odporności na zacieranie. Przyczyny należy dopatrywać się właśnie w podwyższonym stanie energetycznym, który może być akceleratorem wielu zjawisk i procesów na poziomie molekularnym, w tym także inicjatorem szepiania adhezyjnego. Otrzymane wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej w tym eksperymencie nie pozwalają na proste i jednoznaczne powiązanie z wynikami wcześniejszych studiów nad odpornością na zacieranie. Być może sama aktywacja energetyczna i „pobudzenie” powierzchni energią mechaniczną są wystarczającym impulsem do przyspieszenia zjawiska adhezji w kontekście styku metalicznego (nie ma tutaj mowy o aktywacji energią cieplną, gdyż ta jest uwalniana podczas samej obróbki). Inne wyjaśnienia można dopatrywać się także w kontekście polaryzacji wiązań. Na tym etapie dokładności analizy trudno jednoznacznie powiedzieć czy wzrost składowej polarnej świadczy o powstawaniu wiązań jonowych czy też ma związek z postępującą polaryzacją metalicznych wiązań kowalencyjnych. Taki punkt widzenia mógłby być, przynajmniej częściowym wytłumaczeniem pogorszenia odporności na zacieranie wraz ze wzrostem swobodnej energii powierzchniowej.

Podwyższony stan energetyczny można jednak wykorzystać do kształtowania podwyższonej odporności na zacieranie. Jak wykazały cytowane wcześniej prace Autora, fakt ten można wykorzystać przy smarowaniu skojarzenia substancją smarującą zawierającą aktywne chemicznie dodatki przeciwzatarciowe. Także i w tym przypadku wzrost swobodnej energii powierzchniowej stanowi akcelerator, który pozwala na szybsze i skuteczniejsze generowanie warstewek granicznych chroniących powierzchnię metalu przed zacieraniem. W tym przypadku jest to jednak kwestia bardzo zindywidualizowana i zależy od konkretnej konfiguracji na linii powierzchnia metalu-swobodna energia powierzchniowa-dodatki EP do substancji smarującej.

Wydaje się, że wskazane jest prowadzenie dalszej, bardziej szczegółowej analizy otrzymanych wyników składowych energii powierzchniowej – co może przełożyć się na przybliżenie mechanizmów rządzących procesami zacierania adhezyjnego i współpracy powierzchni metali z dodatkami tribochemicznymi do olejów.

## Literatura

1. Allen B.C.: Liquid metals, chemical and physics. (ed. Beer S.Z), M. Dekker Inc., New York 1972.
2. 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.

3. Clint J.H.: Adhesion and components of solid surface energies. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, 2001, p. 28-33.
4. Della Volpe C., Siboni S.: Some reflections on acid-base solid surface free energy theories. *Journal of Colloids and Interface Science*, vol. 195, 1997, s.121-136.
5. 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.
6. Kwok D.Y.: The usefulness of the Lifshitz–van der Waals/acid–base approach for surface tension components and interfacial tensions. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 156, 1999, s.191-200.
7. Kwok D.Y., Neumann A.W.: Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 81 (1999), s. 167÷249.
8. Lyklema J.: *Fundamentals of interface and colloid science*. vol. 1. Fundamentals, Academic Press, 1991.
9. Missol W.: *Energia rozdziału faz w metalach*. Biblioteka Fizyki Metali, Warszawa, 1975.
10. Owens D.K., Wendt R.C.: Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, 1969, 1741-1747.
11. Wojciechowski Ł.: Rozważania nad wykorzystaniem swobodnej energii powierzchniowej do charakterystyki stanu energetycznego warstwy wierzchniej. *Tribologia* nr 1/2009, str. 177÷197.
12. Wojciechowski Ł., Nosal S.: The preparation of surface layer of non-alloyed steel to cooperation with lubricating medium. *Journal of KONES*, nr 1/2009, str. 523÷532.
13. Wojciechowski Ł., Pawełczyk K.: Kształtowanie warstwy wierzchniej o podwyższonej odporności na zacieranie. *Inżynieria Materiałowa*, nr 6/2008, str. 1058÷1063.
14. Żenkiewicz M.: *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielocząsteczkowych*. WNT, Warszawa 2000.

### THE ANALYSIS OF SURFACE LAYER ENERGY CONDITIONS COMPONENTS IN THE TRIBOLOGICAL ASPECT

**Summary.** The tribological point of view on energy conditions changes proceeded in the surface layer was presented in this article. Energy conditions changes in 42CrMo4 steel specimens were created by utilization of pressure burnishing treatment with different forces of tool pressure. Energy conditions were investigated in base of free surface energy determination by two methods: polar-dispersive and acid-base. Occurred research results (including free surface energy components) were submitted for discussion in the context of adhesive scuffing resistance and cooperation of surface layer with lubricating mediums.

**Key words:** surface layer, energy conditions, free surface energy, adhesion