

Andrzej KOTNAROWSKI*

**ZJAWISKO SELEKTYWNEGO PRZENOSZENIA
W SKOJARZENIACH ŚLIZGOWYCH
SMAROWANYCH OLEJEM MODYFIKOWANYM
NANOCZĄSTKAMI MIEDZI**

**SELECTIVE TRANSFER PHENOMENON IN SLIDING
COUPLES LUBRICATED WITH OILS MODIFIED WITH
COPPER NANOPARTICLES**

Słowa kluczowe:

selektywne przenoszenie, tarcie mieszane, warstewki niskotarciowe, nanocząstki miedzi

Key words:

selective transfer, mixed friction, low-friction layers, copper nanoparticles

Streszczenie

W artykule scharakteryzowano zjawisko zjawiska selektywnego przenoszenia oraz opisano warunki jego występowania w kinematycznych wę-

* Wydział Mechaniczny, Politechnika Radomska, ul. Chrobrego 45, 26-600 Radom, tel. 606 714 696.

złach maszyn. Przedstawiono wyniki badań wykonanych w zakresie generowania tego zjawiska w układach materiałowych stal–miedź. Omówiono wstępne rezultaty badań w zakresie możliwości wywołania zjawiska selektywnego przenoszenia w układach tribologicznych, do których miedź dostarczano w postaci nanocząstek, dodawanych do oleju smarowego.

WPROWADZENIE

Mechanizm bezzużyciowego tarcia w technice oraz towarzyszące mu zjawiska i warunki jego występowania są jeszcze niedostatecznie poznane pomimo upływu niemal czterdziestu lat od dokonanego przez Garkunowa odkrycia zjawiska selektywnego przenoszenia, będącego jednym z przejawów bezzużyciowego tarcia i doświadczeń z jego wieloletnim, celowym stosowaniem w węzłach tarcia. Zagadnienia te w dalszym ciągu czekają na wnikliwe i wieloaspektowe badania, tym bardziej że do niedawna prowadzone one były w zasadzie (przynajmniej w sposób jawny) tylko w krajach dawnego bloku wschodniego [L. 1–15].

Selektywne przenoszenie po raz pierwszy zaobserwowano przypadkowo w smarowanych mieszaniną spirytusu z gliceryną, wysokoobciążonych węzłach tarcia ślizgowego, w których stal współpracowała z brązem, oraz w smarowanych smarem zawierającym miedź skojarzeniach stali ze stalą [L. 2]. Wykryto je również [L. 12] w łożyskowaniach sprzężarek stosowanych w chłodziarkach domowych, które pracują bezawaryjnie i bez oznak zużycia dziesiątki lat w bardzo ciężkich warunkach (ciągłe uruchomienia i zatrzymania, drgania). Cienka warstewka miedzi o specyficznych, dzięki nasyceniu wakansami, właściwościach (quasi-ciecz) powstała na współpracujących tarciowo elementach, chroni trące po sobie powierzchnie przed zużyciem i zapewnia bardzo małe opory ruchu. Występujące tu zjawisko bezzużyciowego tarcia przebiega na tej samej zasadzie, na jakiej zachodzi ono w stawach zwierząt (współpraca miękkiego elementu z miękkim w cieczy smarującej).

Przedstawiając w sposób skrótowy procesy zachodzące podczas pracy ślizgowej pary tarciowej stal–brąz, smarowanej gliceryną – modelową cieczą sprzyjającą generowaniu zjawiska selektywnego przenoszenia – można powiedzieć, że ochronna warstewka miedziana powstaje na skutek elektrochemicznego oddziaływania gliceryny oraz jej właściwości redukcyjnych w stosunku do tlenków miedzi [L. 2]. Początkowo składni-

ki stopowe przechodzą na drodze elektrochemicznej z elementu brązowego do gliceryny. W rezultacie warstwa powierzchniowa brązu zawiera głównie nieutleniającą się i aktywną miedź, podatną ze względu na swobodne wiązania do szepiania ze stalą, dzięki czemu powierzchnia elementu stalowego również pokrywa się miedzią. Proces usuwania składników stopowych z powierzchniowej warstwy brązu i pokrywania powierzchni stali miedzią trwa do czasu osiągnięcia przez warstewki miedzi na obydwu współpracujących powierzchniach grubości $1\div 2\ \mu\text{m}$.

W przypadku elementów stalowych współpracujących w sprężarce, ochronna warstewka miedziana tworzy się w wyniku współdziałania powierzchniowo-aktywnych składników cieczy chłodzącej (freonu) i substancji smarującej (oleju) z miedzianymi rurkami parownika chłodziarki [L. 12]. Organiczne związki miedzi, powstające na drodze reakcji chemicznych, wędrują z olejem do strefy tarcia, gdzie są adsorbowane przez współpracujące, stalowe powierzchnie panewek i czopów łożysk głównych i korbowodowych oraz pierścieni tłokowych i cylindrów, tworząc cienkie warstewki miedzi o grubości $1\div 2\ \mu\text{m}$. Podobnie powstają warstewki miedziane na elementach stalowych, współpracujących ze sobą w smarach metalolaterujących [L. 2].

Zasadniczym warunkiem wystąpienia zjawiska selektywnego przeniesienia, według Poljakowa [L. 12], jest lokalizacja procesu tarcia w cienkiej warstewce metalicznej, zdolnej do dyssypacji energii i materii. Zdolność taką posiada również warstewka olejowa, jednak tylko w warunkach smarowania hydrodynamicznego. Cienka, metaliczna warstewka może posiadać taką zdolność w warunkach smarowania granicznego, gdy z jej powierzchni uwalniane są atomy, a dyslokacje wychodzą z jej wnętrza na powierzchnię. Dyssypację można przedstawić jako zachodzącą w tej warstewce wzajemną absorpcję dwóch, skierowanych w przeciwnych kierunkach, strumieni dyfuzyjnych. Strumień dyslokacji i atomów porusza się w kierunku powierzchni warstewki, a strumień wakansów porusza się od powierzchni w głąb warstewki.

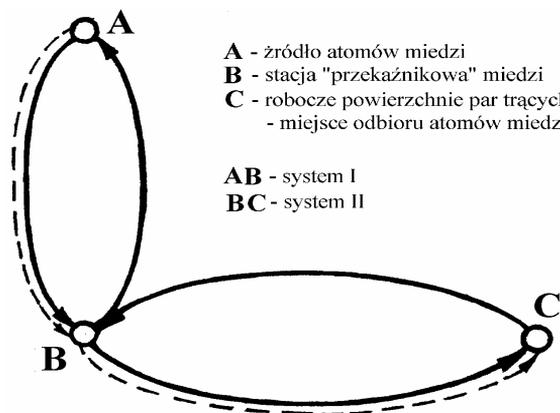
Dyslokacje powstają w wyniku deformowania warstewki, a wakanse w wyniku specyficznego działania smaru. Polega ono na tym, że znajdujące się w smarze ligandy łączą się na powierzchni warstewki z atomami (posiadającymi wolne wiązania), tworząc związki kompleksowe. Im wyższe obciążenie i temperatura, tym więcej tworzy się takich związków. Mogą one tworzyć płaszczyzny poślizgu, co znacznie zmniejsza tarcie. Powstałe związki kompleksowe, dostając się w mniej obciążone obszary

strefy tarcia, częściowo rozpadają się, uwalniając pobrane uprzednio z powierzchni warstewki atomy metalu, które w postaci jonów, dzięki zjawisku elektroforezy, powracają do obszaru tarcia łącząc się ponownie z warstewką. Podtrzymująca się wymiana jonowa zamyka krąg wymiany materii, dzięki czemu proces tarcia przebiega praktycznie bezzużyciowo. Zasadniczą rolę w równowadze procesu odgrywa selektywna zdolność samych ligandów do tworzenia wiązań chemicznych z atomami z powierzchni tarcia. Materiały pary tarciowej oraz smar powinny być zatem dobrane w taki sposób, aby nieprzerwanie podtrzymywany był proces dyssypacji, którego przebieg nie byłby zakłócany powstawaniem produktów zużycia, pojawiających się w wyniku oddziaływania smaru i odkształceń występujących w strefie tarcia.

Omawiany system tribologiczny pracuje w warunkach równowagi, dzięki oddziaływaniu sprzężenia zwrotnego. W przypadku gdy przy pewnym potencjale chemicznym ilość tworzących się dyslokacji przekroczy ilość wakansów, tworzy się skupienie dyslokacji. Kumulacja dyslokacji prowadzi do wzrostu oporów tarcia, powodujących z kolei wzrost temperatury i zmianę potencjału chemicznego, co nasila selektywne uwalnianie atomów z powierzchni warstewki, w wyniku czego zwiększa się znów ilość wakansów. Dzięki opisanemu wyżej działaniu sprzężenia zwrotnego odtwarzana jest równowaga systemu tribologicznego, a sam proces tarcia przebiega w sposób oscylacyjny. Poljakow stwierdza, że selektywne przenoszenie jest procesem adsorpcyjno-chemicznym. Pozostająca po selektywnym uwalnianiu atomów nasycona wakansami warstewka katodowa podlega oddziaływaniu substancji powierzchniowo czynnych, tworzących się w trakcie przebiegu zjawiska lub celowo wprowadzonych do smaru. Powoduje to powstawanie specyficznego stanu metalu (z którego zbudowana jest warstewka), charakteryzującego się możliwością swobodnego wydostawania się dyslokacji (w trakcie odkształcania warstewki) na jej powierzchnię. Tarcie mechaniczne kształtując warstewkę powoduje w niej samej zarówno pasywację, jak i hamowanie wspomnianego, dwoistego procesu jej kształtowania. Molekuły substancji powierzchniowo czynnych podczas odkształcania porowatej warstewki (z powodu łączenia się wakansów) mogą przenikać do jej objętości i powodować powstawanie objętościowego zjawiska Rebindera. Podstawową cechą procesu selektywnego przenoszenia, w odróżnieniu od warunków smarowania granicznego, jest według Poljakowa otwartość układu termodynamicznego warstwy powierzchniowej, umożliwiająca wymianę w pro-

cesie tarcia ciepła i materii z otoczeniem. Poza tą różnicą ich struktura i własności są bardzo zbliżone.

Interesujący jest, sformułowany na podstawie wieloaspektowych badań, pogląd R. Marcza [L. 9] na odkrycie Garkunowa, dotyczące w swej istocie wpływu miedzi, zawartej w elementach maszyny, na zwiększenie trwałości jej węzłów kinematycznych. Zgodnie z nim, synonimiczne określanie selektywnego przenoszenia i bezzużyciowego tarcia jako zjawiska Garkunowa nie jest uzasadnione. Mechanizm zjawiska Garkunowa, którego model dla stosowanych do niedawna chłodziarek freonowych prezentuje **Rys. 1**, polega bowiem na pobieraniu atomów miedzi ze źródła A i dostarczaniu ich do oleju smarowego B przez system I (krążącego freonu). System II (krążącego oleju) doprowadza te atomy do roboczych powierzchni par trących C (sprężarki), na których mogą się one wydzielać. Na powierzchni tarcia zachodzą rozliczne przemiany chemiczne syntezy i rozkładu. Ich zewnętrznym przejawem może być ewolucyjna zmiana grubości warstewki, rozdzielającej współpracujące powierzchnie pary trącej. Zapotrzebowanie tych powierzchni na atomy miedzi może zmieniać się w czasie. Powierzchnie pobierają je z oleju, w zależności od swego chwilowego stanu powodowanego wymuszeniami zewnętrznymi.



Rys. 1. Model zjawiska Garkunowa [L. 9]

Fig. 1. Model of Garkunov phenomenon [L. 9]

Biorąc pod uwagę dotychczas ustalone warunki występowania zjawiska selektywnego przenoszenia, interesującym wydaje się także zbadanie możliwości pojawienia się go w skojarzeniach tarciovych, smarowanych

olejami z dodatkiem nanocząstek miedzi. Taki kierunek badań oparty jest na przypuszczeniu, że brak w węźle tarcia aktywnej pod względem elektrochemicznym gliceryny lub jej mieszaniny ze spirytusem (o własnościach redukujących względem tlenków miedzi) może być zrekompenrowane obecnością w oleju smarowym nanocząstek miedzi, charakteryzujących się bardzo dużą aktywnością powierzchniową. Aktywność ta powinna sprzyjać tworzeniu się w styku tarciovym warstewek miedzi na powierzchniach współpracujących elementów.

METODYKA, PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

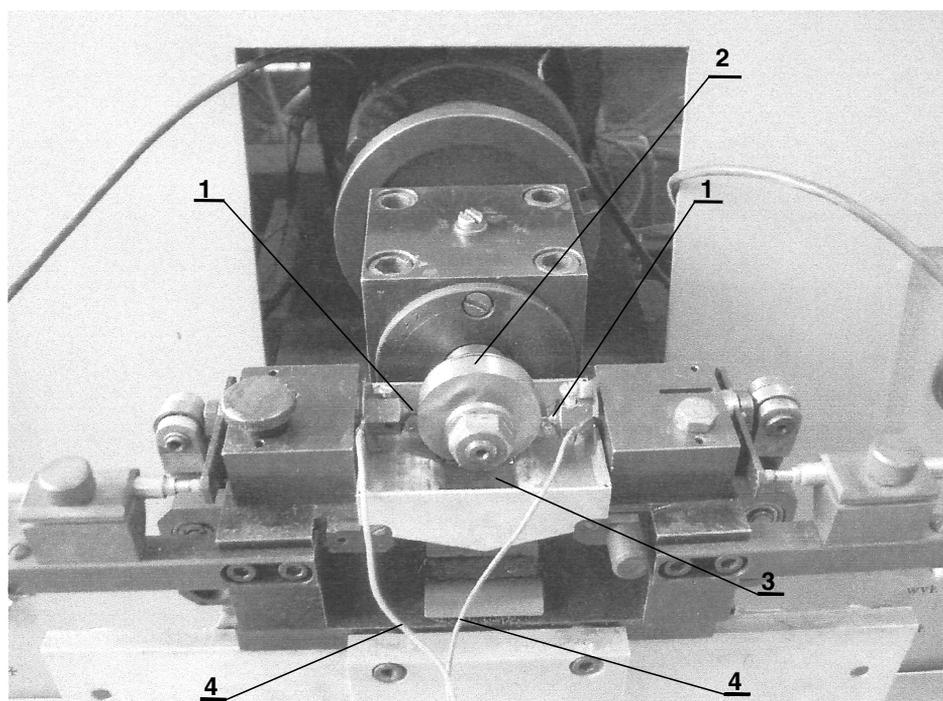
Badania tribologiczne, mające na celu identyfikację możliwości generowania zjawiska selektywnego przenoszenia w ślizgowych skojarzeniach tribologicznych, smarowanych olejami z dodatkiem nanocząstek miedzi, poprzedzone zostały testami wstępnymi. Wyznaczono w nich minimalny nacisk jednostkowy w skojarzeniu tribologicznym, gwarantujący występowanie w nim obszarów styku metalicznego pomiędzy powierzchniami współpracujących elementów, czyli tarcia mieszanego. Dokonano tego w ramach badania możliwości generowania zjawiska selektywnego przenoszenia w skojarzeniach materiałowych stal–miedź, do których wykorzystano, skonstruowaną w Instytucie Eksploatacji Pojazdów i Maszyn Politechniki Radomskiej, maszynę tarciovą MT-2 (**Rys. 2**), umożliwiającą pomiar rezystancji styku tarciovego. Pojawienie się w warunkach narastającego obciążenia niskiej wartości rezystancji stanowiło dowód wystąpienia styku metalicznego pomiędzy współpracującymi ślizgowo powierzchniami, świadczącego o przejściu od tarcia płynnego do tarcia mieszanego.

W badanym węźle tarciovym, przedstawionym schematycznie na **Rys. 2b**, z przeciwpróbką wykonaną ze stali C45 współpracowały w kolejnych testach próbki z różnych gatunków miedzi.

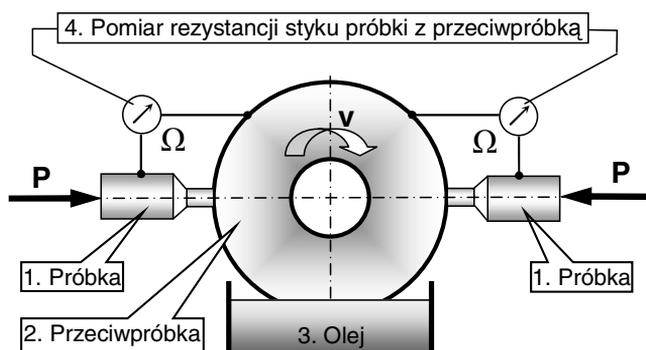
W trakcie badania obciążenie węzła tarcia narastało w sposób skokowy zgodnie z wykresem na **Rys. 3**.

W trakcie badań przeprowadzonych na pierwszym etapie dokonano jednoczesnych pomiarów wartości rezystancji styku tarciovego oraz oporów tarcia, zmieniających się wraz z narastającym zgodnie z **Rys. 3** obciążeniem. Uzyskane wyniki przedstawiono w formie wykresów, których przykłady dla miedzi M1M (modyfikowanej) przedstawiono na **Rys. 4 i 5**.

Jak widać na **Rys. 4**, rezystancja styku tarciowego pomiędzy próbką i przeciwpróbką wykazywała tendencję malejącą już po 10 minutach testu, czyli po zastosowaniu drugiego z kolei obciążenia, wywołującego nacisk jednostkowy o wartości 0,8 MPa. Około 5 minut po zastosowaniu

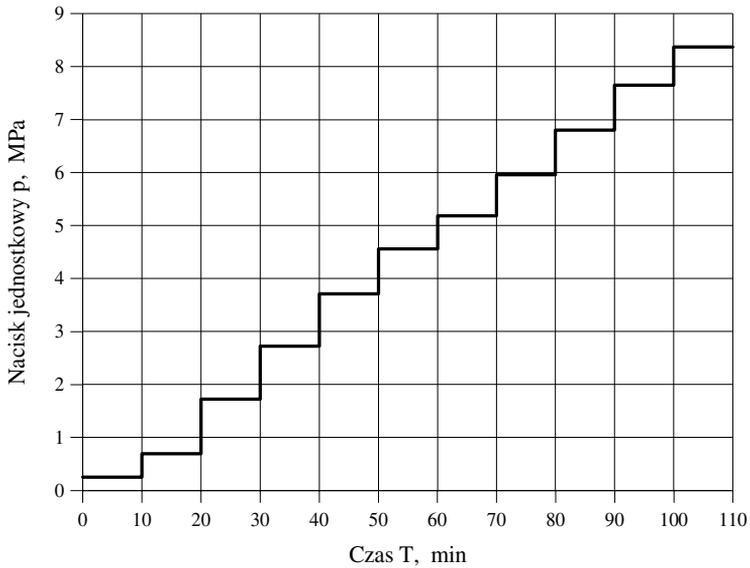


a)



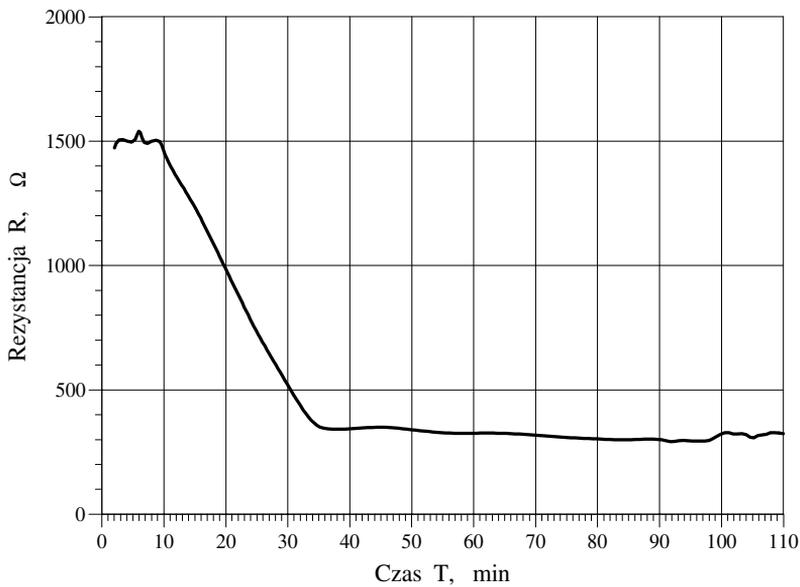
b)

Rys. 2. Maszyna tarciowa MT-2: a) widok czołowy; b) schemat węzła tarcia
 Fig. 2. Tribological apparatus MT-2: a) front view; b) friction couple scheme



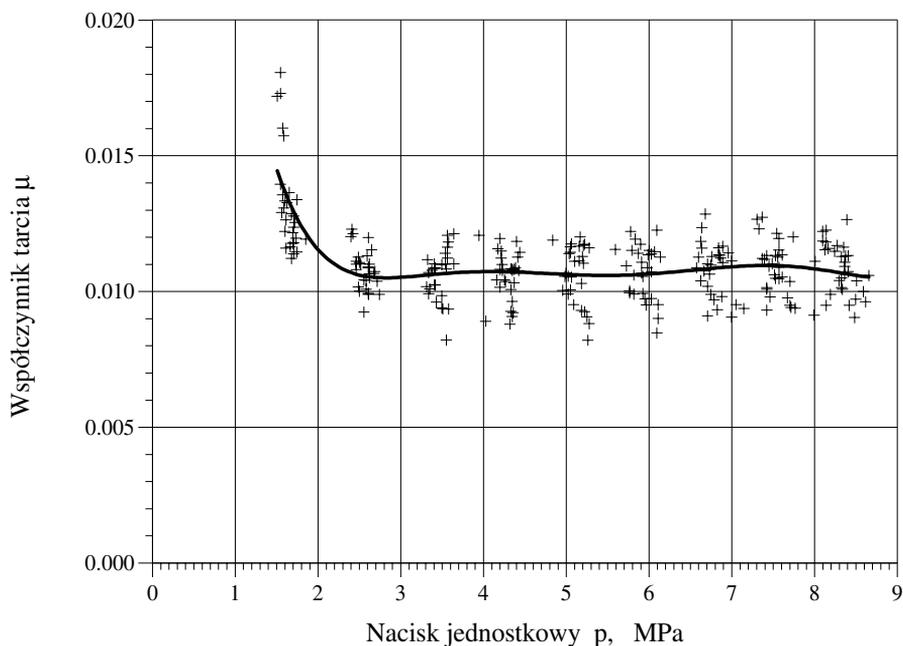
Rys. 3. Przebieg obciążenia węzła tarcia maszyny MT-2 w funkcji czasu

Fig. 3. Loading of MT-2 apparatus friction couple vs. time



Rys. 4. Przebieg rezystancji styku tarciovego w funkcji czasu dla miedzi modyfikowanej M1M

Fig. 4. Resistance of friction contact vs. time for modified copper M1M



Rys. 5. Przebieg współczynnika tarcia w funkcji nacisku jednostkowego dla miedzi modyfikowanej M1M

Fig. 5. Coefficient of friction vs. unit pressure for modified copper M1M

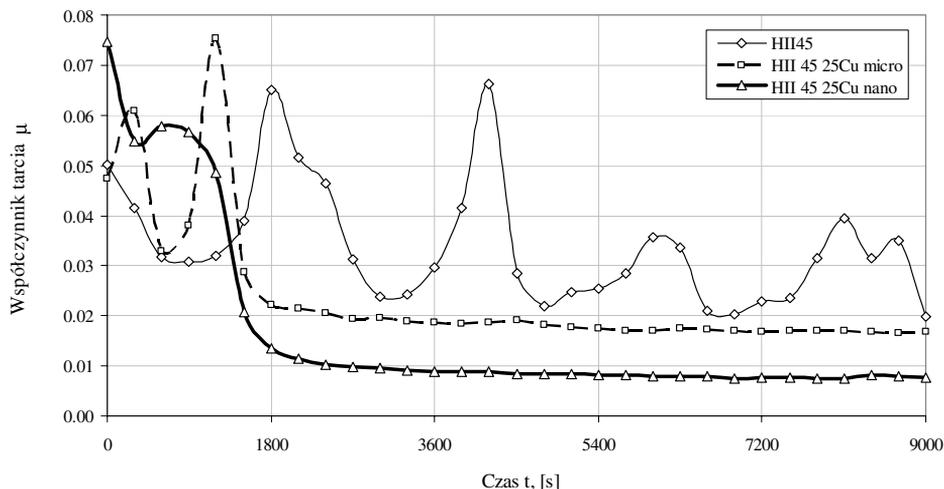
czwartego obciążenia, odpowiadającego naciskowi jednostkowemu w styku tarciovym, wynoszącemu 2,8 MPa, wartość rezystancji osiągnęła wartość minimalną, świadczącą o wystąpieniu styku metalicznego pomiędzy próbką i przeciwpróbką. W tym samym czasie wartość współczynnika tarcia również osiągnęła swoje minimum, co w aspekcie braku smarowania płynnego, czyli warstewki olejowej, rozdzielającej współpracujące tarciowo powierzchnie, świadczy o wystąpieniu w badanym skojarzeniu zjawiska selektywnego przenoszenia. Podobne, a nawet jeszcze korzystniejsze wartości współczynnika tarcia uzyskano w przypadku innych gatunków miedzi, przy czym dla miedzi tlenowej M1E osiągnął on wartość dwukrotnie niższą. Analizując badania przeprowadzone dla wszystkich gatunków miedzi, widać wyraźnie, że rezystancja styku tarciovego zaczyna maleć dla wszystkich materiałów po dziesięciu minutach badania, czyli po zastosowaniu drugiego z kolei obciążenia, wywierającego nacisk jednostkowy o wartości około 0,7 MPa. Ta jednoczesność świadczy o podobieństwie procesów zachodzących w pierwszej

fazie wszystkich badań. W miarę dalszego wzrostu obciążenia przebiegi procesów tribologicznych, zachodzących podczas badania poszczególnych materiałów, zaczynają się różnicować. Układy próbka–przeciwpróbka z różnymi szybkościami dążą do stanu charakteryzującego się minimalną wartością rezystancji, świadcząca o bezpośrednim, metalicznym styku współpracujących powierzchni, umożliwiającym przepływ prądu elektrycznego. Wartości obciążenia granicznego, po którym pomiędzy próbką i przeciwpróbką występował styk metaliczny, oscylowały w zakresie (1,8÷2,8) MPa. Można sądzić, że świadczy to o zróżnicowaniu badanych materiałów pod względem skłonności do generowania zjawiska selektywnego przenoszenia. Natomiast poziom minimalnej wartości rezystancji świadczyć może o intensywności, z jaką dany układ materiałowy zjawisko to realizuje. Im większa jest ta intensywność, tym niższe wartości osiąga współczynnik tarcia. Interesującym zagadnieniem, którym warto się zająć w przyszłości, wydaje się być w tym kontekście poszukiwanie korelacji pomiędzy wartościami rezystancji styku tarciowego i współczynnika tarcia w warunkach selektywnego przenoszenia.

Po wyznaczeniu obciążenia granicznego, zapewniającego występowanie tarcia granicznego, przeprowadzono badania możliwości generowania zjawiska selektywnego przenoszenia w skojarzeniach tribologicznych, których elementy konstrukcyjne nie zawierały miedzi, natomiast była ona dodawana do środka smarowego w postaci nanocząstek. Zastosowano w nich tester T-05 (produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu), wyposażony w modelowy węzeł tarcia typu rolka–klocek. Elementy konstrukcyjne węzła tarcia wykonane zostały ze stali C45, a środkiem smarowym był olej bazowy Hydrorafinat II. Wykonano trzy rodzaje testów, w których użyto: w pierwszym – olej bez dodatków, w drugim – olej z dodatkiem mikrocząstek miedzi o wielkości 1,5÷2,0 μm , a w trzecim – olej z dodatkiem nanocząstek miedzi o średniej wielkości 40 nm. W każdym teście trwającym 2,5 godziny zastosowano stałe obciążenie, wynoszące 1150 N, wywołujące w węźle tarciowym nacisk jednostkowy około 100 MPa, wielokrotnie przewyższający wartość graniczną, zapewniającą w badanym skojarzeniu tarcie mieszane. Wyniki badań zestawiono na **Rys. 6**.

Uzyskane przebiegi wartości współczynnika tarcia, które już po upływie około 1800 s testu zbliżyły się do wartości minimalnych, utrzymujących się stabilnie do końca każdego testu (2,5-godzinny), świadczą o wystąpieniu w badanych skojarzeniach zjawiska selektywnego

przenoszenia zarówno w przypadku stosowania oleju modyfikowanego mikro-, jak i nanocząstkami miedzi. Wartości współczynnika tarcia dla oleju bez dodatków zmieniały się w sposób oscylacyjny na znacznie wyższym poziomie.



Rys. 6. Przebieg współczynnika tarcia w funkcji czasu w węźle tarcia stal C45/stal C45, smarowanym olejem bazowym Hydrorafinat II bez dodatku, z dodatkiem 0,25% mikrocząstek miedzi oraz z dodatkiem 0,25% nanocząstek miedzi przy stałym obciążeniu o wartości 1150 N

Fig. 6. Coefficient of friction vs. time in frictional couple steel C45/steel C45 lubricated with base oil Hydrorafinat II without additive, with addition of 0.25% microparticles Cu, and with addition of 0.25% nanoparticles Cu at constant load of 1150 N

Dodatkowego dowodu na wystąpienie zjawiska selektywnego przenoszenia, szczególnie intensywnego w przypadku zastosowania nanocząstek miedzi, dostarczyły badania zawartości miedzi na powierzchniach elementów konstrukcyjnych skojarzenia tarcowego. Wykonano je za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-2460N z mikroanalizatorem rentgenowskim Voyager 3050 firmy Noran-USA, wyposażonym w układ dyspersji energii. Wykazały one obecność znaczących ilości miedzi tylko na ścieżce tarcia, świadcząc o tribologicznym charakterze tworzenia warstewki niskotarciowej [L. 8].

LITERATURA

1. Anisovich A.G., Tofpenets R.L.: Synergetic Approach to the Description of Structural Effects in Metals Under Cyclic Thermal Action. *Journal of Engineering Physics and Therophysics* 2002. Vol. 75, No. 1, p. 18÷25.
2. Garkunov D.M.: *Tribotechnology: Wear and No-wear*. 4th ed. MAA Publishing House, Moscow 2001, 610 p. (in Russian).
3. Ilie F.: Studies and researches concerning the tribological behaviour of friction couple functioning with selective transfer. *Tribology International* 2006, vol. 39, issue 8, p. 774÷780.
4. Ilie F, Tita C.: Investigation of layers formed through selective transfer with atomic force microscopy. *The Annals of University "Dunarea de Jos" of Galati, Fascicle VIII, 2008 (XIV), Tribology*, p. 17÷22.
5. Kotnarowski A., Marczak R.: Examination of some copper alloys susceptibility to selective transfer phenomenon. In: *International Engineering Encyclopaedia – Practical Tribology, World Experience*, vol. 1, Science and Technique Centre, Moscow 1994, p. 166.
6. Kotnarowski A.: Examination of Selective Transfer Phenomenon. In: *Mechatronic Systems and Materials II. Solid State Phenomena* 2009, Vol. 144, p. 279÷284.
7. Kotnarowski A.: Selective Transfer Phenomenon in Copper-Steel Tribological Systems. *Solid State Phenomena* 2009, Volume 147–149, p. 558–563.
8. Kotnarowski A.: Konstituowanie warstw ochronnych z nanoproszków miedzi i molibdenu w procesach tribologicznych. *Monografia Nr 136, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom* 2009, 184 s.
9. Marczak R.: Postęp w badaniach zjawiska Garkunowa. *Materiały konferencji „Problemy bezzużyciowego tarcia w maszynach”*. Wydawnictwo WSI Radom, maj 1993.
10. Padgurskas J., Snitka V., Jankauskas V., Andriušis A.: Selective transfer phenomenon in lubricated sliding surfaces with copper and its alloy coatings made by electro-pulse spraying. *Wear* 260 (2006), p. 652.
11. Padgurskas J.: Regeneration of friction pairs in internal combustion engines by the metal cladding materials. *Industrial Lubrication and Tribology* 2008, Vol. 60, Issue 6, p. 281÷285.
12. Polyakov A. A.: No wear due to friction based on coherent inter-action of dislocations and vacancies. *No – wear Effect and Tribotechnologies*, no. 1, 1992, p. 13.
13. Shakhanazarov T.A., Takhtarova J.A., Luguev T.S.: Dissipation in Alloys in No-Wear Friction. *Technical Physics* 2006, Vol. 51, No. 10, p. 1320÷1326.

14. Ukonsaari J., Kassfeldt E.: Tribological Studies on Oscillating Bronze Bearings Lubricated with Environmentally Adapted Lubricants. *Journal of Tribology* 2006, Vol. 128, Issue 1, p. 181÷187.
15. Žunda A. et al.: Non-Wear Effect on Composite Steel-Brass Surface. *Materials Science* 2003, Vol. 9, No. 1, p. 54÷57.

Recenzent:
Krzysztof KRAWCZYK

Summary

Selective transfer phenomenon is characterised in the paper as well as conditions of its occurrence in machine kinematic couples are shortly given. The results of examinations are presented which were made in the field of the phenomenon generation in steel – copper material configuration. Preliminary results are discussed which are connected with possibilities of selective transfer phenomenon generation in tribological systems being supplied with copper in the form of nanoparticles added to lubricating oil.