

**Łukasz WOJCIECHOWSKI\***

**WPLYW STANU ENERGETYCZNEGO WARSTWY  
WIERZCHNIEJ NA ZWILŻALNOŚĆ STALI  
AKTYWNYMI I NIEAKTYWNYMI SUBSTANCJAMI  
SMARUJĄCYMI**

**THE INFLUENCE OF ENERGY CONDITIONS OF SURFACE  
LAYER ON THE WETTABILITY OF STEEL BY ACTIVE  
AND INACTIVE LUBRICATING MEDIUMS**

**Słowa kluczowe:**

warstwa wierzchnia, stan energetyczny, swobodna energia powierzchniowa, statyczny kąt zwilżania

**Key words:**

surface layer, energy conditions, free surface energy, static wetting angle

**Streszczenie**

W artykule przedstawiono wpływ stanu energetycznego warstwy wierzchniej stali 15 na jej zwilżalność aktywnymi i nieaktywnymi powierzchniowo substancjami smarującymi. Stan energetyczny oceniano na

---

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

podstawie analizy zmian swobodnej energii powierzchniowej obliczanej (metodą dyspersyjno-polarną) w oparciu o pomiary statycznego kąta zwilżania. Zwilżalność charakteryzowano na podstawie obserwacji zmian statycznego kąta zwilżania dla czterech substancji smarujących: oleju parafinowego, oleju Tranself EP, bazy olejowej SN-400 i bazy olejowej SN-400 z dodatkiem Mind M. Stwierdzono, że wzrost swobodnej energii powierzchniowej wpływa na poprawę zwilżalności powierzchni stali wszystkimi substancjami smarującymi. Otrzymane wyniki były najbardziej widoczne dla substancji smarujących z dodatkami przeciwzuzyciowymi i przeciwzatarciowymi.

## WPROWADZENIE

Tribologiczne aspekty konstituowania warstwy wierzchniej odpornej na zużywanie i zacieranie adhezyjne realizowane są m.in. przez przygotowanie jej do współpracy z substancją smarującą. Tak sformułowany postulat wiązany jest przede wszystkim ze zdolnością warstwy wierzchniej do utrzymywania substancji smarującej, co uzyskiwane jest kształtowaniem odpowiedniej mikrogeometrii powierzchni (dzięki czemu zwiększona zostaje jej pojemność olejowa). Do najpowszechniej współcześnie stosowanych obróbek poprawiających pojemność olejową zaliczyć można: gładzenie (honowanie) plateau, nagniatanie oscylacyjne oraz trawienie elektrochemiczne lub chemiczne. Pomimo że wymienione metody obróbki znacznie różnią się technologią realizacji, pozwalają uzyskać podobny efekt w postaci układu mikrowgłębień na gładkiej powierzchni.

Możliwości realizacji postulatu przygotowania warstwy wierzchniej do współpracy z substancją smarującą wiążą się zatem z kształtowaniem odpowiedniej chropowatości. Ukształtowanie chropowatości powierzchni charakteryzującej się zwiększoną pojemnością olejową i zdolnością do przerywania styku tarciovego pozwala m. in. znacząco zwiększyć odporność na zacieranie skojarzeń ślizgowych pracujących w warunkach tarcia granicznego [L. 1].

Istnieją przesłanki wskazujące na to, że także inne właściwości warstwy wierzchniej mogą przyczyniać się do jej interakcji z substancją smarującą. Prowadzenie prac badawczych nad wpływem stanu warstwy wierzchniej na zacieranie elementów systemu tribologicznego [L. 2–5] wskazało na potrzebę zwrócenia uwagi na stan energetyczny warstwy wierzchniej jako czynnika determinującego odporność na zacieranie.

W pracach [L. 2–4] udowodniono, że zastosowanie obróbki plastycznej na zimno do ukonstytuowania warstwy wierzchniej elementu pary trącej smarowanej substancją nieaktywną przyczyniło się do pogorszenia jej odporności na zacieranie adhezyjne zimne. Taki stan rzeczy wynika najprawdopodobniej z podwyższenia stanu energetycznego warstwy wierzchniej, ułatwiającego osiągnięcie w warunkach tarcia energetycznego progu, niezbędnego do powstawania szepień adhezyjnych. Są to oczywiście szepienia I rodzaju, których głównym aktywatorem jest właśnie odkształcenie plastyczne. Jeżeli jednak do smarowania skojarzenia wykorzystano by substancje smarujące zawierające dodatki typu EP, reagujące chemicznie z powierzchnią, to jej podwyższony stan energetyczny i wynikająca z tego większa aktywność chemiczna powodować mogły szybsze i silniejsze wiązanie dodatków przeciwwzartarciowych z powierzchniami trących się elementów.

Konkluzja więcząca cytowane prace sprowadza się do stwierdzenia, że sterowanie zmianami, jakie niektóre metody obróbkowe wprowadzają (w tych przypadkach była to obróbka plastyczna na zimno) do warstwy wierzchniej, w tym przede wszystkim stanem energetycznym, może przygotowywać ją do współpracy z aktywnymi środkami smarowymi i tym sposobem zwiększać jej odporność na zacieranie adhezyjne (co także potwierdzono eksperymentalnie).

W tym miejscu należałoby uszczegółwić pojęcie stanu energetycznego warstwy wierzchniej, które zgodnie z rozważaniami zawartymi w pracy [L. 6] zdefiniować 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.

W literaturze przedmiotu można znaleźć także informację o korzystnym wpływie podwyższenia stanu energetycznego na zwilżalność powierzchni substancjami smarującymi. Z badań przeprowadzonych przez B.M. Astaszkiwicza i współpracowników [L. 7] wynika, że przy tej samej chropowatości zwilżalność powierzchni (określana za pomocą statycznego kąta zwilżania) po próbie tarcia jest zawsze lepsza niż przed próbą (szlifowane próbki odniesienia). Taki stan rzeczy Autorzy wyjaśniają właśnie prawdopodobnym podwyższeniem stanu energetycznego warstwy wierzchniej (nie odnoszą tego jednak do żadnego parametru energetycznego).

Celem prezentowanej pracy było wyjaśnienie takiego poglądu, tj. określenie wpływu stanu energetycznego warstwy wierzchniej stali 15 na jej zwilżalność aktywnymi i nieaktywnymi powierzchniowo substancjami smarującymi.

## METODYKA BADAŃ

Współczesna nauka zna kilka metod pozwalających na charakterystykę stanu energetycznego warstwy wierzchniej. Metody te można podzielić na trzy grupy:

- metody wyznaczania energii zakumulowanej na powierzchni ciała (np. za pomocą swobodnej energii powierzchniowej [L. 4–5]),
- metody wyznaczania energii zakumulowanej w warstwie wierzchniej (np. za pomocą promieniowania rentgenowskiego [L. 8] lub dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych [L. 9]),
- metody pośrednie (np. za pomocą spektroskopii elektronów Augera [L. 3]).

Ze względu na stosunkowo dużą powszechność zastosowania we współczesnej praktyce naukowej i inżynierskiej do charakterystyki stanu energetycznego warstwy wierzchniej zastosowano metodę wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej.

Do badań wykorzystano próbki wykonane ze stali 15, dla której stopnie zgniotu dobrano na podstawie wykresów umocnienia. Materiał wyjściowy nie był poddany obróbce plastycznej, a zastosowane stopnie zgniotu odpowiadały w przybliżeniu połowie odcinka proporcjonalnego wzrostu umocnienia (ok. 25%) oraz w pobliżu „nasylenia” zgniotem (ok. 50%). Próbki poddano zgniotowi na prasie o dużym nacisku, po czym – celem nadania im jednakowej chropowatości szlifowano je ręcznie papierem ściernym o ziarnistości 500.

Swobodną energię powierzchniową wyznaczano na podstawie pomiarów 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. Na powierzchni tak przygotowanych próbek osadzano krople wody o specjalnej czystości oraz diiodometanu, o objętości 2  $\mu$ l. Krople osadzono metodą tzw. kropli uwolnionej, polegającej na tym, że jest ona uwalniana z aplikatora natychmiast po tym, jak nastąpi kontakt z podłożem. Kąt zwilżania pomiędzy powierzchnią próbki a płaszczyzną stykającą do powierzchni kropli

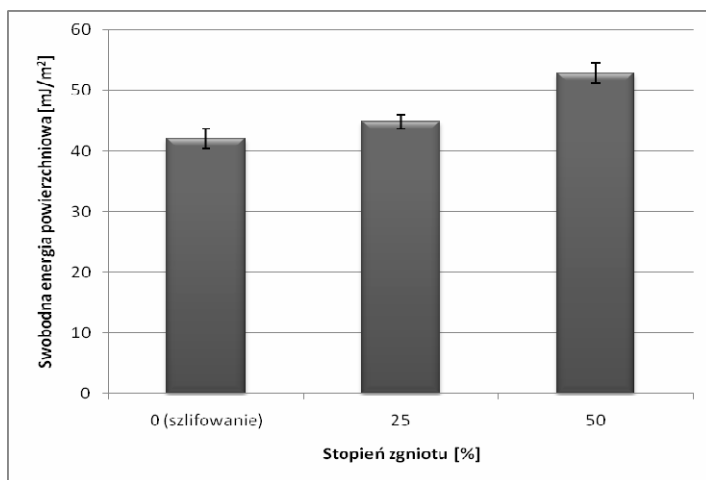
mierzone po ustaleniu warunków równowagi. Za stan równowagi przyjmowano warunki, w których wartość kąta zwilżania stabilizowała się (tj. przestawała zmniejszać się w wyniku rozplywu kropli po powierzchni). Procedurę pomiaru kąta zwilżania powtarzano 10-krotnie, po czym dla uzyskanej wartości średniej wyznaczano (za pomocą oprogramowania goniometru opartego o tzw. metodę polarno-dyspersyjną) swobodną energię powierzchniową. Dla każdego rodzaju próbek wykonano 12 powtórzeń wyznaczania wartości swobodnej energii powierzchniowej.

Zwilżalność powierzchni badano w oparciu o pomiar statycznego kąta zwilżania, wykorzystując to samo oprzyrządowanie (goniometr PG3) i metodykę (2  $\mu$ l krople olejów osadzane metodą kropli uwolnionej) co w przypadku wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej. Badania zwilżalności wykonano dla czterech rodzajów substancji smarujących: nieaktywnego powierzchniowo oleju parafinowego, oleju przekładniowego Tranself EP (przeciwzatarciowe dodatki siarkowo-fosforowe), mineralnej bazy olejowej SN-400 firmy Orlen oraz 5% (obj.) roztworze dodatku przeciwzużyciowego Mind M (powinowaty do metali kompleks węglowodorowy) w bazie olejowej SN-400. Dla każdego rodzaju próbek wykonano 15 powtórzeń pomiaru kąta zwilżania (po pięć pomiarów na trzech losowo wybranych próbkach z każdej z badanych grup).

## WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Na **Rys. 1** zestawiono średnie wartości (wyznaczone według omówionej wcześniej procedury) swobodnej energii powierzchniowej dla poszczególnych rodzajów próbek. Dla każdej z nich obliczono przedziały ufności wartości średniej, dla przyjętego poziomu istotności równego 0,1.

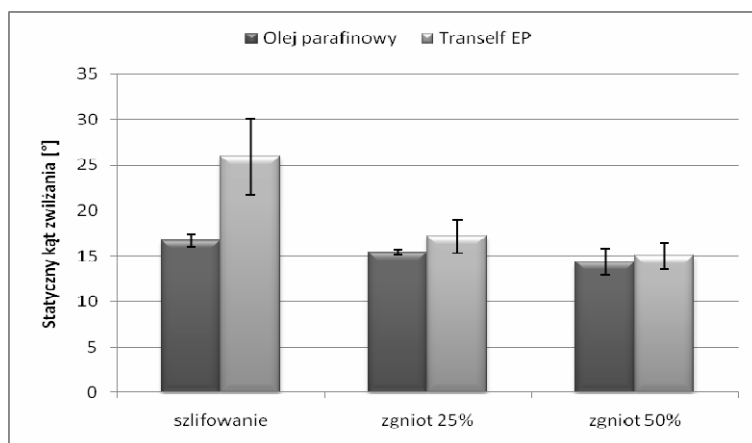
Analiza przedstawionego na **Rys. 1** wykresu wskazuje na wyraźny wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej dla próbek poddanych maksymalnemu z użytych stopni zgniotu – 50% (w stosunku do próbek szlifowanych). Różnica, jaka charakteryzuje wartości średnie dla obu tych metod obróbkowych, wynosi blisko  $11 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  (dla próbek szlifowanych średnia wartość swobodnej energii powierzchniowej wynosiła  $42,08 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ , a dla próbek poddanych 50% zgniotowi –  $52,86 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Można zaobserwować także niewielką tendencję wzrostową między próbkami szlifowanymi ( $42,08 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) a próbkami poddanymi zgniotowi 25% ( $44,87 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Nie są to jednak różnice istotne statystycznie.



**Rys. 1.** Średnie wartości swobodnej energii powierzchniowej w zależności od zastosowanej metody obróbki

Fig. 1. Average values of free surface energy depending on used treatment method

Na **Rys. 2 i 3** przedstawiono zmiany statycznego kąta zwilżania w zależności od zastosowanej metody obróbkowej (przy czym **Rys. 2** dotyczy oleju parafinowego i oleju Tranself EP, a **Rys. 3** bazy olejowej SN-400 bez i z dodatkiem Mind M).

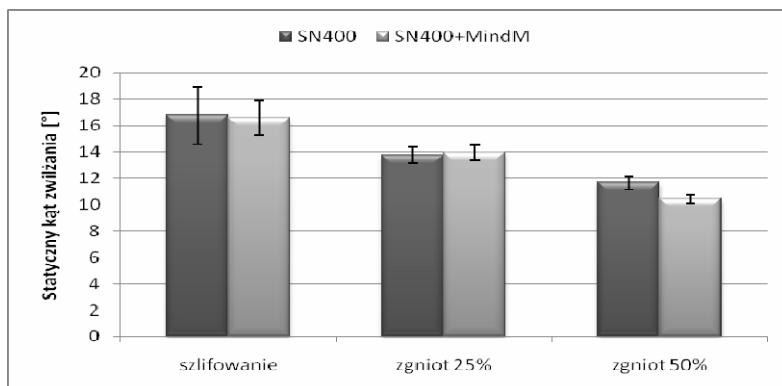


**Rys. 2.** Średnie wartości statycznego kąta zwilżania dla oleju parafinowego i oleju Tranself EP w zależności od zastosowanej metody obróbki

Fig. 2. Average values of static wetting angle for paraffin oil and Tranself EP oil depending on used treatment method

Analiza wykresów przedstawionych na **Rys. 2 i 3** wskazuje na ogólną tendencję (tj. dla wszystkich substancji smarujących) spadku wartości statycznego kąta zwilżania wraz ze wzrostem stopnia zgniotu. Tendencja ta jest szczególnie widoczna dla przypadków olejów „wyposażonych” w dodatki przeciwzużyciowe (SN-400 + Mind M na **Rys. 3**) i przeciwzatarciowe (Tranself EP na **Rys. 2**). W przypadku oleju Tranself EP średnia wartość kąta zwilżania dla próbek szlifowanych wynosiła  $25,92^\circ$  i spadała dla próbek poddanych zgniotowi 50% do wartości  $14,99^\circ$ . Różnica wynosiła zatem  $10,93^\circ$ , co świadczy o stosunkowo dużej zmianie zwilżalności między próbkami szlifowanymi a poddanymi maksymalnemu zgniotowi. Warto zauważyć także, że dla próbek poddanych zgniotowi 25% średnia wartość kąta zwilżania wynosiła  $17,14^\circ$ . Najistotniejszy spadek wartości kąta zwilżania nastąpił zatem pomiędzy próbkami szlifowanymi a poddanymi zgniotowi 25% (średnie wartości dla obu partii próbek zgniatanych nie wykazują statystycznie istotnych różnic).

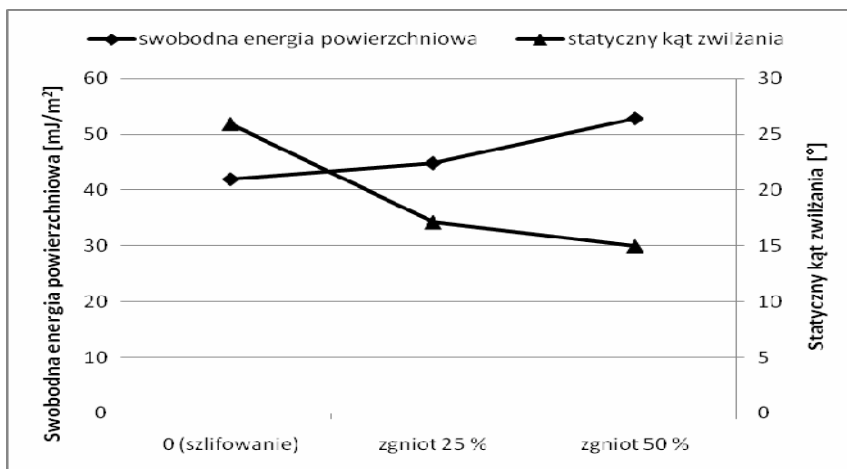
Dla 5% (obj.) roztworze dodatku Mind M w bazie olejowej SN-400 (**Rys. 3**) spadek wartości kąta zwilżania rozkłada się bardziej równomiernie pomiędzy poszczególnymi rodzajami próbek. Różnica pomiędzy wartościami skrajnymi ( $16,60^\circ$  dla szlifowania i  $10,44^\circ$  dla zgniotu 50%) wynosiła  $6,16^\circ$ , co przy stosunkowo niewielkim rozrzucie wyników (odchylenie standardowe na poziomie  $1,3^\circ$  dla szlifowania i  $0,3^\circ$  dla zgniotu 50%) można uznać za wyraźny spadek.



**Rys. 3.** Średnie wartości statycznego kąta zwilżania dla bazy olejowej SN-400 i bazy olejowej SN-400 z dodatkiem Mind M w zależności od zastosowanej metody obróbki

Fig. 3. Average values of static wetting angle for SN-400 oil base with and without Mind M additive depending on used treatment method

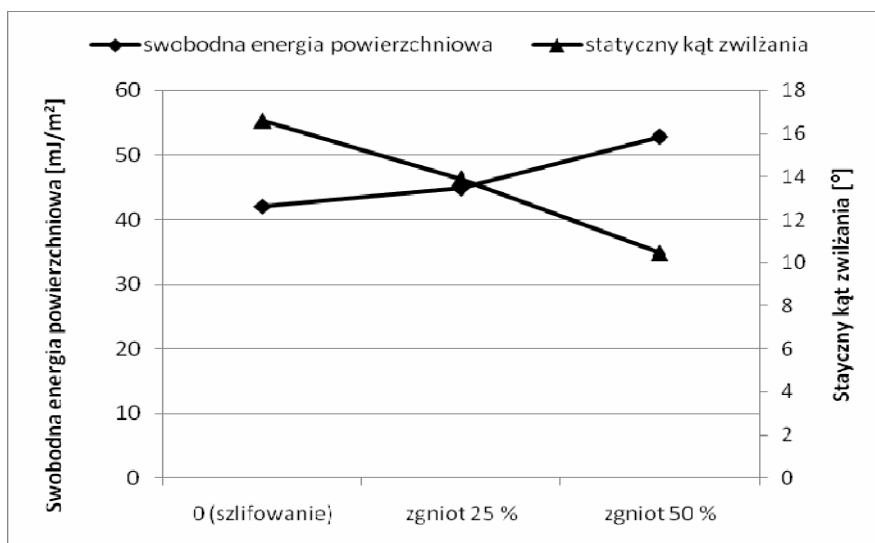
W przypadku oleju parafinowego (**Rys. 2**) i bazy olejowej SN-400 bez dodatków (**Rys. 3**) spadki wartości kątów zwilżania pomiędzy próbkami po szlifowaniu i zgniocie 50% były mniejsze niż w przypadku substancji o chemicznym oddziaływaniu z powierzchnią. Ten nieco zaskakujący pierwotnie fakt ma jednak określone wytłumaczenie. W przypadku oleju Tranself EP dodatki mają charakter przeciwwzatarciowy, tak więc ich działanie powinno uaktywniać się nie podczas normalnej pracy węzła, w którym zastosowano olej, ale w sytuacjach ekstremalnych, w których dochodzi do naruszenia struktury olejów. Obecność takich dodatków nie powinna mieć zatem wpływu na zwilżalność tym olejem podczas normalnej pracy. Innego wyjaśnienia należy szukać w przypadku zastosowania dodatku przeciwwzyciowego do olejów Mind M (powinien on zatem reagować z powierzchnią już podczas kontaktu z nią w normalnych warunkach). Dodatek ten, obok zadań przeciwwzyciowych, charakteryzuje się także właściwościami czyszczącymi, zwłaszcza w kwestii likwidacji osadów i nagarów. Powoduje to, że powinien on się odznaczać także cechami penetrującymi, tak aby możliwe było dotarcie także do trudno dostępnych elementów węzła tarcia. Pomimo tego, że ilość dodatku dodawanego do oleju jest stosunkowo niewielka (5% obj.), to wpływa on



**Rys. 4. Zmiany swobodnej energii powierzchniowej dla próbek stalowych i statycznego kąta zwilżania dla oleju Tranself EP**

Fig. 4. Changes of values of free surface energy for steel specimens and static wetting angle for Tranself EP oil





**Rys. 5. Zmiany swobodnej energii powierzchniowej dla próbek stalowych i statycznego kąta zwilżania dla oleju SN-400 z dodatkiem Mind M**

Fig. 5. Changes of values of free surface energy for steel specimens and static wetting angle for SN-400 oil with Mind M additive

prawdopodobnie na niewielki spadek lepkości. W tym fakcie także należy się doszukiwać lepszej zwilżalności bazy olejowej SN-400 z dodatkiem Mind M w stosunku do tej samej bazy bez dodatków.

Na **Rys. 4** i **5** zaprezentowano diskutowane wcześniej wykresy zmian swobodnej energii powierzchniowej i statycznego kąta zwilżania w zależności od zastosowanej metody obróbki dla dwóch najbardziej oczywistych przypadków: oleju Tranself EP oraz 5% (obj.) roztworu Mind M w bazie olejowej SN-400.

Zarówno przypadek zaprezentowany na **Rys. 4** (olej Tranself EP), jak i **Rys. 5** (SN-400 + Mind M) wskazują, że wraz ze wzrostem wartości swobodnej energii powierzchniowej stali w warunkach atmosferycznych zwiększa się jej zwilżalność (co jest bezpośrednią konsekwencją spadku zmierzonego statycznego kąta zwilżania).

## PODSUMOWANIE

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że akumulacja energii w warstwie wierzchniej (potwierdzona badaniami swobodnej energii

powierzchniowej) przekłada się na wzrost jej zwilżalności. Wniosek ten można sformułować dla wszystkich badanych substancji smarujących (olej parafinowy, Tranself EP, SN-400, SN-400 + Mind M), przy czym najbardziej zauważalny jest dla tych, do kompozycji których wykorzystano dodatki przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe. Zmiany zwilżalności określano na podstawie obserwacji statycznego kąta zwilżania dla różnych konfiguracji zastosowanych metod obróbkowych i substancji smarujących. Analizując to zagadnienie ze stricte tribologicznego punktu widzenia należałoby jednak rozaptryć także możliwość nieco innego przeprowadzenia badań zwilżalności. Oleje jako substancje odznaczające się dużą lepkością wymagają, aby podczas pomiarów statycznego kąta zwilżania osiągnąć stan równowagi, a więc stan, w którym ustabilizuje się geometria kropli. Pomiary te zatem uwzględniają tylko efekt zjawisk, które mogą zachodzić na granicy faz ciało stałe (w tym przypadku powierzchnia stali) – ciecz (olej) podczas ustalania się warunków równowagi. Obserwacja tych zjawisk mogłaby być cennym źródłem informacji na temat interakcji, jaka zachodzi pomiędzy powierzchnią metalu a substancją smarującą podczas ich bezpośredniego kontaktu. Analiza zjawisk tego typu jest częściowo możliwa dzięki wykonaniu pomiarów dynamicznego kąta zwilżania. Metodyka badawcza jest tutaj inna niż w przypadku kąta statycznego i polega na automatycznej rejestracji sekwencji wideo od chwili, gdy kropla „dotrze” na powierzchnię metalu. Tym sposobem otrzymać można nie tylko informacje na temat zwilżalności, ale także absorpcji (obserwacja objętości kropli) oraz rozplywania (obserwacja średnicy podstawy kropli) oleju na powierzchni metalu. Z uwagi na fakt, że wiele zjawisk i procesów związanych ze zużywaniem tribologicznym ma dynamiczny charakter (zwłaszcza te formy zużywania, które mają patologiczny, gwałtowny przebieg – tak jak zacieranie), obserwacja dynamiki zachowywania się substancji smarującej na powierzchni ciała stałego może mieć istotny wkład w przeciwdziałaniu tym formom zużywania. Na kolejnym etapie badań nad tribologicznymi aspektami zmian stanu energetycznego warstwy wierzchniej planuje się wykonanie pomiarów dynamicznego kąta zwilżania dla różnych substancji smarujących na powierzchniach metali żelaznych i nieżelaznych.

Otrzymane wyniki badań zwilżalności powierzchni stali substancjami smarującymi jest kolejną przesłanką do tego, aby tribologiczna charakterystyka warstwy wierzchniej obejmowała także określenie jej stanu

energetycznego. Zaprezentowane wyniki mogą być uzupełnieniem wcześniejszych prac Autora (np. [L. 2–4]), w których wskazano na zależność odporności na zacieranie różnych konstrukcyjnych materiałów metalowych od stanu energetycznego warstwy wierzchniej generowanego zastosowaną metodą jej obróbki.

Reasumując, stwierdzić można (wykorzystując cytowaną już konkluzję z wcześniejszych badań), że sterowanie zmianami, jakie niektóre metody obróbkowe wprowadzają do warstwy wierzchniej, w tym przede wszystkim stanem energetycznym, może przygotowywać ją do współpracy z aktywnymi środkami smarowymi i tym sposobem zwiększać jej odporność na zacieranie adhezyjne. Wnioski z przeprowadzonych badań pozwalają jednak nieco rozszerzyć znaczenie tej konkluzji. Przygotowanie warstwy wierzchniej może polegać nie tylko na poprawie reaktywności powierzchni metalu w kontekście jej chemicznego oddziaływania z substancją smarującą, ale także na poprawie zwilżalności tej powierzchni (dzięki czemu łatwiejsza jest penetracja smarowanej powierzchni).

## LITERATURA

1. Nosal S.: Tribologiczne aspekty zacierania się węzłów ślizgowych, Rozprawy nr 328, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998.
2. Wojciechowski Ł., Nosal S.: Wpływ nagniatania naporowego na odporność na zacieranie, Tribologia, nr 3/2007, s. 411–420.
3. Wojciechowski Ł., Pawełczyk K.: Kształtowanie warstwy wierzchniej o podwyższonej odporności na zacieranie, Inżynieria Materiałowa, nr 6/2008, s. 1058–1063.
4. Wojciechowski Ł., Nosal S.: Zmiany swobodnej energii powierzchniowej a odporność na zacieranie metali nieżelaznych, Tribologia, nr 5/2009, s. 411–420.
5. 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.
6. Wojciechowski Ł.: Rozważania nad wykorzystaniem swobodnej energii powierzchniowej do charakterystyki stanu energetycznego warstwy wierzchniej, Tribologia nr 1/2009, s. 177–197.
7. Astaškevič B.M., Larin T.V., Zijaev D.I.: Vlijanie trenija na smačivaemost' poverchnostej, Problemy Trenija i Iznaš, nr 11/1977.
8. Borbely A., Driver J.H., Ungar T.: An X-ray method for the determination of stored energies in texture components of deformed metals. Application

to cold worked ultra high purity iron, *Acta Materialia*, vol. 48, 2000, s. 2005–2016.

9. Choi S.H., Jin Y.S.: Evaluation of stored energy in cold-rolled steels from EBSD data, *Materials Science & Engineering, A371*, 2004, s. 149–159.

**Recenzent:**  
**Jacek PRZEPIÓRKA**

### Summary

**The influence of energy conditions of steel 15 surface layer on its wettability by surface active and non-active lubricating mediums was presented in this article. Energy conditions were estimated on the basis of the analysis of free surface energy changes calculated (with polar-dispersive method) upon static wetting angle measurement. Wettability was characterised by the observation of static wetting angle for four lubricating mediums: paraffin oil, Tranself EP oil, and SN-400 oil with and without Mind M additive. It was found that the increase of free surface energy influences the improvement of the wettability of the steel surface by all lubricating mediums. Obtained results were the most evident for lubricating mediums with AW and EP additives.**