

Monika MAKOWSKA^{*}, Anna MATUSZEWSKA^{},
Marian GRĄDKOWSKI^{*}**

MIGRACJA PIERWIASTKÓW AKTYWNYCH TRIBOLOGICZNIE Z OLEJU SMAROWEGO DO MATERIAŁU WĘZŁA TARCIA

MIGRATION OF ACTIVE ELEMENTS FROM A LUBRICANT TO THE MATERIAL OF THE FRICTION PAIR

Słowa kluczowe:

tarcie, smarowanie, dodatki smarne, powierzchnia tarcia, ZDDP

Key words:

friction, lubrication, lubricating additives, friction surface, ZDDP

Streszczenie

Zbadano skład chemiczny warstwy wierzchniej roboczych powierzchni tarcia, po testach tribologicznych przeprowadzonych za pomocą aparatu

^{*} Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, 26-600 Radom, ul. Pułaskiego 6/10, tel. (48) 364-42-41, fax (48) 36-447-65.

^{**} Przemysłowy Instytut Motoryzacji, ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa.

czterokulowego, z zastosowaniem mikroanalizy rentgenowskiej (SEM/EDS) oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Do smarowania wężła tarcia zastosowano olej podstawowy SAE 30/95, zawierający 3% m/m dodatku smarnego na bazie dialkiloditiofosforanu cynku. Stwierdzono, że na skutek tarcia warstwa wierzchnia wzbogacana jest pierwiastkami aktywnymi tribologicznie pochodzącymi z dodatku (przede wszystkim siarką i w mniejszym stopniu fosforem), a także tlenem i węglem. Pierwiastki te migrowały w głąb materiału. Najwyższą tendencję w tym zakresie wykazywał tlen, mniejszą węgiel, a zdecydowanie najniższą – siarka i fosfor. Siarka dominowała w warstwie wierzchniej w postaci siarczków, zaś fosfor – w postaci fosforanów.

WPROWADZENIE

O efektywności ochrony przed zużyciem i zacieraniem systemu tribologicznego decydują właściwości filmu smarowego oraz modyfikowanej podczas tarcia warstwy wierzchniej, a w szczególności dynamika ich odnawiania. Jednak podczas testów tribologicznych przy liniowym przyroście obciążenia stosowane są duże, narastające w krótkim czasie, wymuszenia [L. 1]. W tych warunkach prawdopodobieństwo ustalenia się stanu równowagi pomiędzy niszczeniem i odtwarzaniem się warstw chroniących węzeł jest mniejsze. Warunki do ustalenia równowagi istnieją podczas testu, prowadzonego przy stałym obciążeniu, przy którym zachodzi tarcie mieszane [L. 2].

Testom przy stałym obciążeniu poddano modelowe kompozycje smarowe, zawierające pakiet dodatków na bazie dialkiloditiofosforanu cynku (ZDDP), który jest powszechnie stosowany w środkach smarowych, a jego właściwości i przemiany w węźle tarcia są poddawane wszechstronnym badaniom [L. 3–9]. Celem niniejszej pracy było zbadanie zmian składu warstwy wierzchniej elementów roboczych wężła tarcia, zachodzących pod wpływem środka smarowego w warunkach tarcia mieszane, oraz modyfikacji materiału na skutek migracji pierwiastków, wchodzących w skład dodatku uszlachetniającego.

OBIEKTY I METODY BADAŃ

Obiekty badań. Przedmiotem badań była kompozycja smarowa na bazie oleju mineralnego (SAE 30/95, prod. *Orlen*, Płock), zawierająca 3% m/m konwencjonalnego dodatku uszlachetniającego opartego na ZDDP (*Aco-*

rox 880, prod. Rafineria Jasło S.A.), oznaczonego symbolem D2, zawierającego tzw. pierwiastki aktywne tribologicznie (które w warunkach tarcia mogą reagować z materiałem wężła tarcia, tworząc związki chroniące powierzchnię tarcia) – w tym 14,5% siarki i 6,8% fosforu.

Testy tribologiczne. Badania realizowano – w warunkach tarcia mieszanego – za pomocą aparatu czterokulowego T-02 (prod. ITeE – PIB, Radom), zgodnie z metodyką określoną w PN-76/C-04147 *Przetwory naftowe. Badanie własności smarnych olejów i smarów*, z modyfikacją warunków testów przewidzianą w WTWT-94/MPS-025 – obciążenie 392 N, szybkość obrotowa 500 obr/min, czas 3600 s. Właściwości przeciwzużyciowe oceniano na podstawie wartości granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}), które jest funkcją zadanego obciążenia i średnicy śladu tarcia.

Skaningowa mikroskopia elektronowa z detekcją promieniowania rentgenowskiego (SEM/EDS). Badania rozkładu pierwiastków w zadanym punkcie roboczej powierzchni tarcia oraz tła (stali) przeprowadzono za pomocą mikroskopu elektronowego Hitachi S-2460N, mikroanalizatora promieniowania rentgenowskiego Noran oraz systemu przetwarzania danych Voyager 3050. Analizy punktowe (rejestrowane na roboczych powierzchniach tarcia o wymiarach 122x49 μm) prowadzono w następujących warunkach: napięcie przyspieszające 15 kV, prąd wiązki 0,2 nA, kąt odbioru 25° , ciśnienie 10^{-3} Pa.

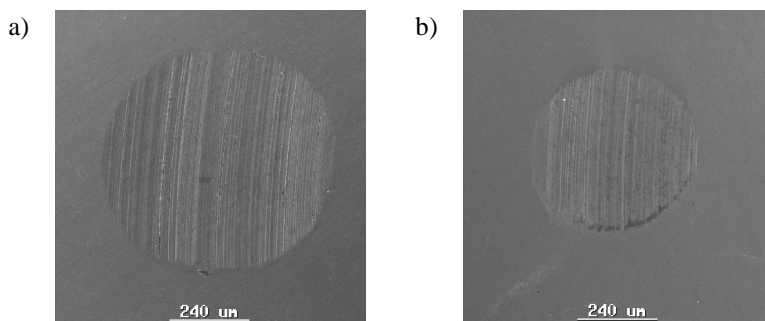
Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (XPS). Badania przeprowadzono za pomocą rentgenowskiego spektrometru fotoelektronowego PHI-5700/660. Widma wybranych fotoelektronów rejestrowano na powierzchni tarcia o średnicy 400 μm , przy stałej energii przejścia 23,5 eV i kącie padania 45° . Do analizy stosowano monochromatyczne źródło wzbudzenia Al K α o energii 1486,6 eV i nominalnej mocy 250 W (średnia droga swobodna fotoelektronów ok. $5 \div 20 \text{ \AA}$). Zastosowano trawienie jonowe wybranych obszarów przy użyciu jonów Ar⁺ o energii 2 keV i 4 keV, przy różnych czasach trawienia. Prąd trawienia, obejmującego obszar 2x2 mm, wynosił ok. 500 nA. Czas trawienia wynosił 30–35 min. Według danych literaturowych [L. 10] 0,5 min trawienia jonowego odpowiada usunięciu warstwy o grubości $20 \div 30 \text{ \AA}$.

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

W celu zbadania przemian, jakie zaszły w składzie warstwy wierzchniej roboczej powierzchni tarcia pod wpływem środka smarowego, poddano

je szczegółowym badaniom instrumentalnym. Analiza powierzchni tarcia kulek stalowych, smarowanych podczas testów tribologicznych olejem SAE 30/95, zawierającym 3% m/m dodatku D2, przeprowadzona za pomocą mikrospektrofotometrii w podczerwieni (MFTIR), nie wykazała obecności związków organicznych. Oznacza to, że na powierzchni tarcia nie są deponowane organiczne produkty przemian składników oleju lub ich warstwa jest zbyt cienka ($<1 \mu\text{m}$), aby można było je wykryć tą techniką. Dzięki mikroanalizie rentgenowskiej (SEM/EDS) wykazano natomiast, że zarówno mikrostruktura, jak i skład chemiczny tych powierzchni uległy zmianie.

Na **Rys. 1** porównano obrazy SEM powierzchni tarcia kulek testowych smarowanych podczas tarcia olejem podstawowym oraz olejem podstawowym zawierającym 3% m/m pakietu D2. Ślady tarcia powstałe na kulkach smarowanych olejem bazowym mają średnicę około $500 \mu\text{m}$ i wyraźne zużycie wzdłuż kierunku tarcia (**Rys. 1a**). Wprowadzenie do oleju bazowego 3% pakietu D2 w dużym stopniu zapobiega zużyciu elementów węzła tarcia (dla SAE $G_{oz} = 767 \text{ N/mm}^2$, dla SAE+3% D2 $G_{oz} = 963 \text{ N/mm}^2$). Średnica śladu tarcia jest prawie o połowę mniejsza, a zużycie ściernic powierzchni mniej wyraźne (jest ona gładsza) (**Rys. 1b**).

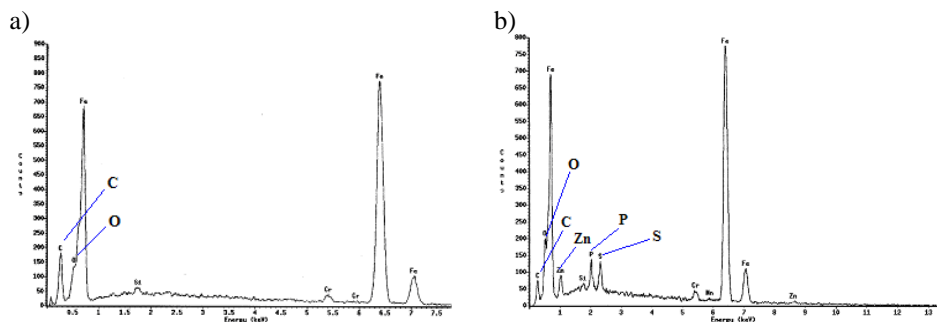


Rys. 1. Obraz SEM śladów zużycia powstałych w warunkach tarcia mieszanego na kulkach stalowych smarowanych: a) olejem podstawowym SAE 30/95, b) olejem SAE 30/95 zawierającym 3% D2

Fig. 1. Image of the wear scars formed under mixed friction conditions on steel balls lubricated with: a) base oil SAE 30/95 and b) SAE 30/95 containing 3% D2

Na **Rys. 2** przedstawiono widma z EDS powierzchni śladów tarcia (zaprezentowanych na **Rys. 1**), zaś na **Rys. 3** – mapy powierzchniowego rozmieszczenia kluczowych pierwiastków na powierzchni tarcia, smarowanej kompozycją zawierającą dodatek D2 (nie zamieszczono map EDS

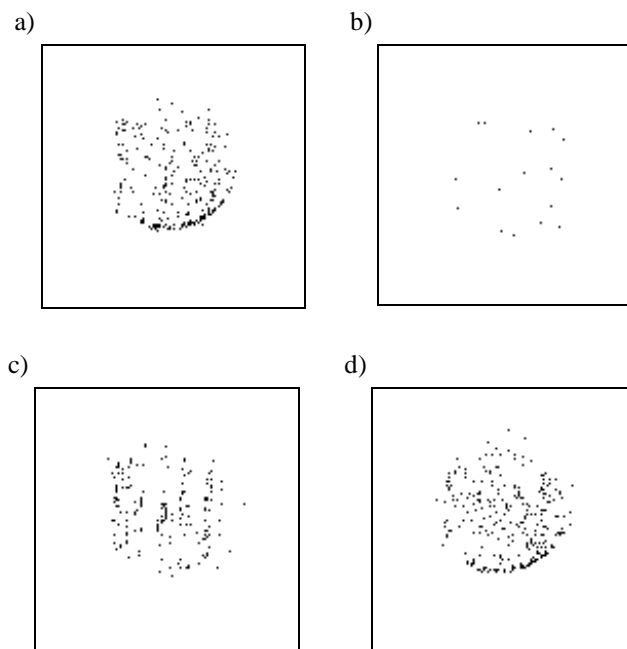
powierzchni smarowanej podczas tarcia olejem podstawowym, ze względu na ich niewielką wartość informacyjną).



Rys. 2. Widmo EDS zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej: a) olejem podstawowym SAE 30/95, b) olejem SAE 30/95 zawierającym 3% D2

Fig. 2. EDS spectrum recorded in the wear scar formed on the balls lubricated with: a) base oil SAE 30/95 and b) SAE 30/95 containing 3% D2

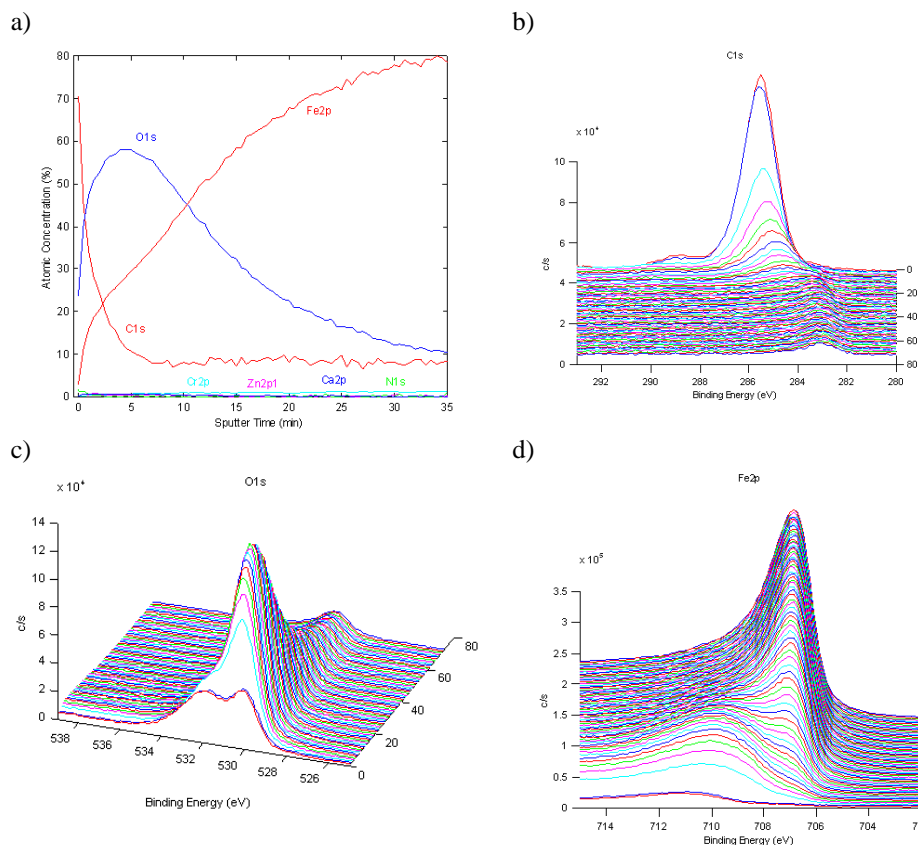
W widmie zarejestrowanym na powierzchni tarcia smarowanej olejem podstawowym (**Rys. 2a**), oprócz sygnałów charakterystycznych dla materiału wężła tarcia, stwierdzono także obecność sygnałów pochodzących od tlenu i węgla (intensywniejsze niż dla powierzchni stali niepoddanej tarcia). Najprawdopodobniej węgiel i tlen pochodzą od produktów reakcji zaktywowanej w czasie tarcia warstwy wierzchniej i utlenionych węglowodorów, wchodzących w skład oleju mineralnego. Wprowadzenie do oleju pakietu D2 powoduje odłożenie się w śladzie tarcia pierwiastków, wchodzących w jego skład (S, P, Zn), o czym świadczą charakterystyczne sygnały w widmie EDS (**Rys. 2b**). Oznacza to, że przereagowały one z powierzchnią tarcia. Produkty tych reakcji znajdują się na całej powierzchni tarcia, chociaż na krawędzi śladu zużycia ich koncentracja (szczególnie tlenu i cynku) jest wyraźnie większa (**Rys. 3** – zaprezentowano przykładowe mapy). W tej sytuacji powstaje pytanie: na jaką głębokość modyfikowana jest warstwa wierzchnia oraz jakie związki chemiczne powstają w tym procesie? Odpowiedzi na takie pytania mogą dostarczyć wyniki badania powierzchni tarcia za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS), połączonego z trawieniem jonowym w głąb warstwy wierzchniej.



Rys. 3. Mapy rozmieszczenia tlenu (a), węgla (b), siarki (c) i cynku (d), zarejestrowane w śladzie tarcia powstałym na kulce smarowanej olejem SAE 30/95 zawierającym 3% D2

Fig. 3. EDS maps of oxygen (a), carbon (b), sulphur (c) and zinc (d) distribution on the friction surfaces recorded on the ball lubricated with SAE 30/95 containing 3% D2

Na **Rys. 4a** przedstawiono profil względnej zawartości podstawowych pierwiastków wchodzących w skład stali, uzyskany w wyniku trawienia jonowego i analizy ilościowej XPS wyjściowej powierzchni kulki stalowej (przed testami tribologicznymi) – skala na osi z odpowiada numerem widm z kolejnych cykli trawienia. W **Tab. 1** zestawiono procentowy udział atomowy poszczególnych pierwiastków w warstwie wierzchniej stali. Najprawdopodobniej część z tych pierwiastków stanowiły zanieczyszczenia pochodzące z procesu wytwarzania kulki (nie wykryto obecności fosforu). W warstwie wierzchniej (przed trawieniem jonowym) ilościowo dominował węgiel (69,55%) i tlen (21,84%), podczas gdy żelazo stanowiło niewiele ponad 5%. Po trawieniu nie stwierdzono obecności innych pierwiastków niż składniki stali, wśród których największy udział atomowy miało żelazo.



Rys. 4. Profile XPS zmian zawartości pierwiastków (a) oraz widma fotoelektronów C1s (b), O1s (c) i Fe2p (d) w głąb warstwy wierzchniej kulki wykonanej ze stali

Fig. 4. XPS depth profiles of the elements (a) and spectra of C1s (b), O1s (c) and Fe2p photoelectrons (d) recorded during sputtering the external layer of steel ball

Tabela 1. Procentowe udziały atomowe pierwiastków w warstwie wierzchniej kulki wykonanej ze stali

Table 1. Elemental composition and atomic concentration of the external layer of steel ball

Etap analizy	Udział atomowy [%]						
	C1s	N1s	O1s	S2p	Cr2p3	Fe2p3	Zn2p3
przed trawieniem jonowym	69,55	1,96	21,84	0,17	0,26	5,33	0,33
po 35 min trawienia jonowego	5,72	-	7,24	-	1,18	85,85	-

Profile zmian zawartości pierwiastków w głąb próbki, przedstawione na **Rys. 4a**, zarejestrowano podczas trawienia analizowanej powierzchni jonami argonu o energii 2 keV. Następnie trawienie badanego obszaru kontynuowano jonami o wyższej energii (4 keV). W tym czasie skład analizowanej warstwy wierzchniej nie ulegał już znaczącej zmianie. Stwierdzono, że pomimo tego, iż kulka nie była poddawana testom tribologicznym i była myta przed analizą w n-heksanie, to jej warstwa wierzchnia została zmodyfikowana przez tlen i węgiel. Prawdopodobnie na etapie produkcji kulek i podczas ich kontaktu z atmosferą doszło do reakcji warstwy powierzchniowej stali ze składnikami środowiska, z jakim się stykała.

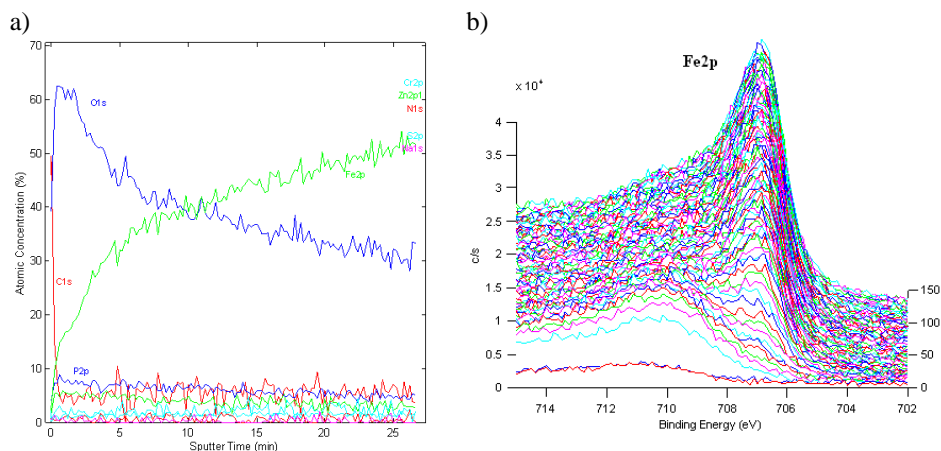
W celu uzyskania informacji o otoczeniu chemicznym pierwiastków obecnych w warstwie wierzchniej stali, przeprowadzono szczegółową analizę widm XPS. Prawdopodobne struktury chemiczne określano na podstawie zarejestrowanych energii wiązań (**Rys. 4b–d**).

Na **Rys. 4b** przedstawiono widma fotoelektronów węgla (C1s). W pierwszych dwóch cyklach trawienia widoczne jest bardzo silne pasmo o energii wiązania ok. 285,4 eV. Jest to energia charakterystyczna dla wiązania C-O w związkach organicznych. W kolejnych cyklach trawienia obserwowano zanikanie i przemieszczanie pasma węgla w stronę niższych energii wiązań, aż do energii 284,6 eV, którą można przypisać węglowi w ugrupowaniu C-CH₃. Zanikanie pasm, charakterystycznych dla organicznych związków węgla, po kilku cyklach trawienia, świadczy o tym, że warstwa tych związków jest bardzo cienka (nie przekracza 40÷60 nm). „Czysta” warstwa wierzchnia stali jest bardzo reaktywna i reaguje ze związkami, znajdującymi się w jej otoczeniu, stąd obecność związków organicznych. W widmach zarejestrowanych w głębszych warstwach obserwowano jedynie słabe pasmo przy energii wiązania 283 eV, które jest charakterystyczne dla węglików, występujących w stali łożyskowej.

W zakresie fotoelektronów tlenu (O1s) w widmie XPS (**Rys. 4c**) występuje złożony sygnał, w którym można wyodrębnić dwa pasma: ~531,8 eV (charakterystyczne dla tlenu w związkach organicznych), występujące tylko w pierwszych cyklach trawienia, oraz ~530 eV (charakterystyczne dla tlenu w tlenkach). Intensywność sygnału pochodzącego od tlenu stopniowo słabnie (wraz z głębokością trawienia jonowego), lecz jego obecność w głębszych warstwach świadczy o wnikanii w warstwę wierzchnią i tworzeniu tlenków żelaza. Prawdopodobnie warstwa tlenków powstaje w procesie wytwarzania kulek.

Na pasmo o energii wiązania ~ 710 eV, występujące w widmie fotoelektronów żelaza (Fe2p) (**Rys. 4d**), mogą się składać sygnały charakterystyczne dla węglików (708,1 eV) i tlenków (709,7 eV). Po kilku cyklach trawienia pasmo to stopniowo zanika, natomiast pojawia się wyraźny sygnał ~ 707 eV, charakterystyczny dla żelaza w postaci metalicznej.

Analogicznym badaniom poddano ślad zużycia, który powstał w warunkach tarcia mieszanego na kulce smarowanej olejem podstawowym, zawierającym 3% pakietu D2. Na **Rys. 5** przedstawiono profil względnej zawartości podstawowych pierwiastków, ustalonej w wyniku trawienia jonowego i analizy ilościowej XPS roboczej powierzchni kulki stalowej po testach tribologicznych, zaś w **Tab. 2** porównano atomowe udziały ilościowe wykrytych pierwiastków w warstwie wierzchniej i po zakończeniu trawienia. Z przedstawionych na **Rys. 5a** profili wynika, że węgiel, podobnie jak w przypadku powierzchni stali przed tarcieniem (**Rys. 4a**), znajdował się w dużej ilości w warstwie wierzchniej. W znaczącej ilości występował także tlen, przy czym jego stężenie atomowe było największe przed trawieniem jonowym. W trakcie trawienia zawartość tlenu stopniowo malała, ale i tak po 25 min analizy była dwukrotnie wyższa niż w przypadku powierzchni stali niepoddanej tarceniu.



Rys. 5. Profile XPS zmian zawartości pierwiastków (a) oraz widma fotoelektronów Fe2p (b) w głąb warstwy wierzchniej śladu tarcia, powstałego w warunkach tarcia mieszanego na kulkach stalowych smarowanych olejem SAE 30/95 zawierającym 3% D2

Fig. 5. XPS depth profiles of the elements (a) and spectrum of Fe2p photoelectrons (b) recorded during sputtering the external layer of wear scar formed under mixed friction conditions on steel balls lubricated with SAE 30/95 containing 3% D2

Tabela 2. Procentowe udziały atomowe pierwiastków w warstwie wierzchniej śladu tarcia, powstałego w warunkach tarcia mieszanego na kulkach stalowych smarowanych olejem SAE 30/95 zawierającym 3%D2

Table 2. Elemental composition and atomic concentration of the external layer of wear scar formed under mixed friction conditions on steel balls lubricated with SAE 30/95 containing 3% D2

Etap analizy	Udział atomowy [%]							
	C1s	N1s	O1s	P2p	S2p	Cr2p3	Fe2p3	Zn2p3
przed trawieniem	52,12	2,52	32,72	3,61	1,03	0,80	4,85	1,23
po 30 min trawienia jonowego	5,62	-	4,37	-	-	1,44	86,76	-

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono także obecność pierwiastków aktywnych, pochodzących od dodatku smarnościowego (S, P i Zn), w warstwie wierzchniej roboczej powierzchni tarcia. Ich stężenie stopniowo malało wraz z głębokością trawienia. W celu zbadania składu głębiej położonych warstw, dalsze trawienie kontynuowano jonami argonu o energii 4 keV. Zawartość tlenu, po 40 min trawienia jonowego, była porównywalna do zawartości tlenu w wyjściowej kulce stalowej po 5 min trawienia. Świadczy to o modyfikacji warstwy wierzchniej przez ten pierwiastek podczas tarcia.

Podobnie jak w przypadku powierzchni stali przed tarcie, tak i w przypadku powierzchni po tarcie zbadano otoczenie chemiczne pierwiastków obecnych w warstwie wierzchniej roboczej powierzchni stali. Szczegółową analizę przeprowadzono na podstawie zarejestrowanych widm XPS (nie zamieszczono w materiale). Prawdopodobne struktury chemiczne określano na podstawie zarejestrowanych energii wiązań.

Widma fotoelektronów węgla, zarejestrowane na powierzchni kulki wyjściowej oraz kulki poddanej testom tribologicznym, miały podobny przebieg. Przy czym w przypadku wyjściowej powierzchni stali związki organiczne miały charakter zanieczyszczeń, a w przypadku stali po testach tarciovych związki te pochodziły ze środka smarowego (związki odłożone w warstwie wierzchniej kulki w strefie styku zostały usunięte przez przeciwpróbkę). Widma XPS fotoelektronów cynku (Zn2p), posiadały sygnał charakterystyczny dla siarczków cynku (1045,5 eV). Pasma to zanikało wraz z głębokością trawienia. Analiza fotoelektronów P2p

wykazała, że fosfor występował w badanej warstwie w postaci fosforanów. Świadczył o tym silny sygnał o energii wiązania 133,7 eV. Podobnie, jak we wcześniej omawianych przypadkach, intensywność tego pasma stopniowo malała wraz z głębokością trawienia, aż do całkowitego zaniku (**Tab. 2**).

W zakresie fotoelektronów tlenu w widmie XPS występował złożony sygnał: pasmo ~531,8 eV było szersze i intensywniejsze niż podobne zarejestrowane na wyjściowej powierzchni stali (**Rys. 4c**) i nie zanikało po kilku cyklach trawienia. Prawdopodobnie miało miejsce nakładanie się sygnałów charakterystycznych dla tlenu w związkach organicznych (podobnie jak dla stali jedynie w warstwie wierzchniej próbki, na co wskazują widma węgla) oraz tlenu w fosforanach i siarczanach. Obecność tych pasm świadczy o modyfikacji warstwy wierzchniej przez związki tlenu. Energia wiązania 530,3 eV jest charakterystyczna dla tlenu występującego w tlenkach.

W przypadku siarki w zarejestrowanych widmach XPS fotoelektronów S2p występowały dwa pasma: silniejsze przy energii 162,3 eV (przypisywane siarce w siarczkach) i słabsze przy energii ~169 eV, które szybko zanikało (charakterystyczne dla siarki w siarczanach). Przeprowadzone analizy wykazały, że dominującą formą, w jakiej występowała siarka w analizowanej próbce były siarczki, obecne w warstwie wierzchniej na znacznej głębokości. Siarczany występowały jedynie w warstwach przypowierzchniowych.

W widmach fotoelektronów żelaza (Fe2p) wyraźnie można rozróżnić silne pasmo o energii wiązania 706,7 eV i słabsze, szerokie pasmo ok. 710 eV (**Rys. 5b**). Pasmo o energii 706,7 eV, charakterystyczne dla żelaza w postaci metalicznej (bardzo zbliżoną wartość energii ma także wiązanie żelaza z siarką w siarczkach), zarejestrowano w widmach XPS dopiero po kilku cyklach trawienia. Pasmo ~710 eV prawdopodobnie miało złożony charakter i mogły się na nie składać sygnały, charakterystyczne dla żelaza w węglkach (708,1 eV), tlenkach (709,7 eV), a także siarczanach i fosforanach (711 eV). W składzie warstwy wierzchniej po 30 min trawienia jonowego (**Tab. 2**) nie stwierdzono obecności siarki i fosforu, natomiast – poza pierwiastkami charakterystycznymi dla stali – obecny był także tlen. Pozwala to wnioskować, że żelazo występowało także w postaci tlenków.

Podobną analizę pasm jak dla żelaza, przeprowadzono także dla chromu. W widmach fotoelektronów tego pierwiastka (Cr2p) obecne

było pasmo o energii wiązania ok. 574,3 eV, charakterystyczne dla chromu w postaci metalicznej. Pasma to zarejestrowano w widmie XPS dopiero po kilku cyklach trawienia. Widoczne było także szerokie pasmo o nieznacznej intensywności ~577 eV, na które mogły się składać sygnały, pochodzące od chromu w tlenkach, siarczanach oraz fosforanach.

Reasumując, w warstwie wierzchniej śladu zużycia stali po testach tribologicznych z udziałem oleju SAE zawierającego 3% dodatku D2 w warunkach tarcia mieszanego, stwierdzono obecność związków organicznych oraz nieorganicznych (tj.: siarczki cynku oraz fosforany, a także siarczany, siarczki, tlenki i węgliki metali wchodzących w skład stali). Wraz z głębokością trawienia ilość związków nieorganicznych malała aż do całkowitego zaniku siarczków, fosforanów i siarczanów.

PODSUMOWANIE

Analiza gradientu stężenia pierwiastków wchodzących w skład roboczych powierzchni węzłów tarcia, przeprowadzona techniką XPS wykazała, że nawet w przypadku czystej kulki stalowej (nie poddanej testom) wierzchnie warstwy stali są zmodyfikowane chemicznie. Przy czym głębokość ich modyfikacji jest dużo mniejsza niż w przypadku kulek poddanych testom tribologicznym. Na powierzchni kulki znajduje się warstewka związków organicznych. Głębiej występują pierwiastki w postaci metalicznej (Fe, Cr) oraz utlenionej.

W śladach tarcia powstałych na kulkach poddanych testom, w wyniku przemian tribochemicznych powstają między innymi: związki tlenoorganiczne, węgliki, tlenki, fosforany, fosforoki, siarczany i siarczki metali wchodzących w skład stali, a także związki cynku, którego źródłem jest dodatek obecny w oleju. Związki organiczne występują jedynie w warstwie wierzchniej śladu zużycia stali, zaś w głębszych warstwach materiału znajdują się proste związki nieorganiczne. W śladach powstałych w warunkach tarcia mieszanego warstwa wierzchnia jest zmodyfikowana przez związki pierwiastków pochodzących od dodatku, zaś związkami dominującymi są nieorganiczne związki tlenu.

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.

LITERATURA

1. Szczerek M., Tuszyński W.: *Badania tribologiczne. Zacieranie. ITeE, Radom, 2000.*
2. Andersson S., Söderberg A., Björklund S.: Friction models for sliding dry, boundary and mixed lubricated contacts. *Tribology Intern.*, 2007, 40, s. 580–587.
3. Mourhatch R., Aswath P.B.: Tribological behavior and nature of tribofilms generated from fluorinated ZDDP in comparison to ZDDP under extreme pressure conditions. Part II: Morphology and nanoscale properties of tribofilms. *Tribology Intern.*, 2011, 44, s. 201–210.
4. Nicholas M.A., Do T., Norton P.R., Kasrai M., Bankroft G.M.: Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. *Tribology Intern.*, 2005, 38, s. 15–39.
5. Matuszewska A., Grądkowski M., Makowska M.: Optymalizacja zawartości dodatków smarnych w modelowych kompozycjach smarowych. *Tribologia*, 2009, 3, s. 171–184.
6. Matuszewska A.: Tribologiczna ocena efektywności środków smarowych przeznaczonych do stalowych węzłów tarcia. *Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków, 2008, s. 171.*
7. Płaza S., Margielewski L., Celichowski G.: *Wstęp do tribologii i tribochemia. Wyd. UŁ, Łódź, 2005.*
8. Tuszyński W., Molenda J., Makowska M.: Tribochemical conversions of zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) under extremely different pressure condotions. *Tribology Letters*, 2002, 13, 2, s. 103–109.
9. Unnikrishnan R., Jain M.C., Harinarayan A.K., Mehta A.K.: Additive-additive interaction: an XPS study of the effect of ZDDP on the AW/EP characteristics of molybdenum based additives. *Wear*, 2002, 252, s. 240–249.
10. Cavdar B., Ludem K.C.: Dynamicie of dual film formation in boundary lubrication of steels. Part II. Chemical analyses. *Wear*, 1991, 148, s. 329–346.

Recenzent:
Grzegorz CELICHOWSKI

Summary

The chemical composition of the external layer of rubbing elements after tribological tests performed using four-ball machine by means SEM/EDS and XPS techniques was investigated. Base oil SAE 30/95 containing 3%w/w ZDDP-based additive package was applied as the lubricant. The results indicate that the surface layer was modified by tribological active elements coming from the additive (mainly by sulphur and phosphorus) as well as by oxygen and carbon. These elements migrated into the material of friction couple. The highest tendency to migrate was shown by oxygen. Carbon was clearly lower, and sulphur and phosphorus were the lowest. Sulphur was present in the external layer in the form of sulphides, and phosphorus in the form of phosphates.