

Mirosława KOSMYNINA^{*}, Eugenia BUKALSKA^{*}, Paweł MICHALAK^{*}

BADANIA STANU POWIERZCHNI ELEMENTU PODDANEGO TARCIIU W OLEJU BAZOWYM METODĄ POTENCJOMETRYCZNĄ

RESEARCH OF THE ELEMENT SURFACE EXPOSED TO FRICTION IN THE BASE OIL BY POTENTIOMETRY

Słowa kluczowe:

aktywność metali, hydrorafinat, potencjał elektryczny, stopień utlenienia, strefa tarcia

Key words:

active metals, hydrorafinat, electric potential, degree of oxidation, the zone of friction

Streszczenie

W urządzeniach mechanicznych zabezpieczenie antykorozyjne oraz wymagane właściwości tribologiczne elementów wykonanych ze stali uzyskiwane są poprzez zanurzenie w środowisku dielektrycznym lub nałożenie warstwy smarowej. W pracy omówiono aktywność stali C45 z elektrolitycznie osadzonymi powłokami w środowisku o właściwościach dielektrycznych (hydrorafinacie II).

^{*} Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny, Instytut Budowy Maszyn, ul. I. Krasickiego 54, 26-600 Radom.

Wykładnikiem aktywności tworzywa metalicznego jest napięcie elektryczne mierzone względem elektrody porównawczej.

Podczas współpracy elementów uaktywnia się część powierzchni poddanej procesowi tarcia. Dla dwóch współpracujących pierścieni jest to obszar ich powierzchni bocznej. Pozostała powierzchnia pierścienia wykazuje potencjał wyjściowy.

Wstępnie utleniona powierzchnia powłoki podczas procesu tribologicznego jest usuwana i odkrywa rdzeń powłoki. Uaktywnienie rdzenia powłoki pozwala na konstytuowanie procesów chemicznych (wymiany) i elektrochemicznych.

WPROWADZENIE

Zminimalizowanie wpływu niekorzystnych procesów tarcia osiągane jest poprzez doprowadzenie do strefy współpracy elementów olejów lub smarów. Środki smarowe są kompozycją oleju bazowego i innych związków chemicznych [L. 1–6]. Używane modyfikatory (uszlachetniacze) dostosowywane są do rodzajów układu kinematycznego maszyny: silników, przekładni, układów hydraulicznych. Badania oddziaływania środków smarowych sprowadzają się do analizy procesów na wycinku geometrycznej powierzchni elementu obciążanego – strefy tarcia. Podczas współpracy elementów środki smarowe tworzą eksploatacyjną warstwę wierzchnią z powierzchnią elementu obciążonego [L. 6], zmieniając parametry tribologiczne strefy obciążenia.

Badania potencjałów elektrycznych materiału konstrukcyjnego, złożonego z rdzenia ze stali C45 i osadzonej na nim powłoki metalicznej [L. 9, 10], wykazały, że w oleju bazowym (hydrorafinacie) istnieje możliwość pomiaru powierzchniowego potencjału elektrycznego elementu metalicznego. Obroty elektrody (pierścienia) umożliwiły pomiar potencjału pomiędzy materiałem badanym i elektrodą porównawczą.

Potencjał elektryczny elementu określa (wskazuje na) rodzaj materiału powłokowego. Potencjał stacjonarny materiałów powłokowych jest bliski wyższemu stopniowi utlenienia metalu kontaktującego się z olejem (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ag^{+1} , Ni^{+2} , Sn^{+4}).

Doświadczalnie ustalono [L. 7–12], że potencjał mierzony dla powierzchni płasko-równoległych metodą elektrochemiczną w roztworach związków chemicznych przewodzących prąd elektryczny, charakteryzuje średnia wartość ładunków elektrycznych danego obszaru powierzchni. Materiały jednorodne i polikrystaliczne posiadają nieekwipotencjalne powierzchnie. Zróżnicowanie potencjału powierzchniowego zwiększają niejednorodne warstewki o zmiennej przewodności elektrycznej. Dla powierzchni o zróżnicowanych, pod względem przewodności elektrycznej, warstwach szybkość procesów w każdym z mikroobszarów powierzchni jest inna.

Olej bazowy (chemicznie czysty) zaadsorbowany na powierzchni elementu oddziela go od środowiska naturalnego i utrudnia przebieg reakcji chemicznych. Możliwość wydzielenia obszaru aktywnego elektrycznie od obszaru nieaktywnego, na geometrycznej powierzchni elementu poddanemu tarcia, pozwoli w wybranym obszarze powierzchni oddziaływać metodami fizykochemicznymi na procesy przemian materiałowych.

Celem niniejszej pracy jest określenie rozkładu potencjału elektrycznego na powierzchni geometrycznej pierścienia poddanego tarcia, w oleju bazowym, z liniową strefą obciążenia.

METODY BADAŃ

Na pierścieniach o średnicy $\varnothing 40$ mm i wysokości $h = 10$ mm wykonanych ze stali C45 osadzono powłoki o grubości 10–12 μm z miedzi, niklu, cynku, cyny oraz srebra. Do osadzania zastosowano metodę elektrolityczną. Skład chemiczny użytych elektrolitów i warunki osadzania zawiera **Tabela 1**.

Tabela 1. Skład chemiczny elektrolitów oraz warunki osadzania powłok galwanicznych na stali 45

Table 1. The chemical composition of the electrolyte and the conditions of deposition of galvanic coatings on steel 45

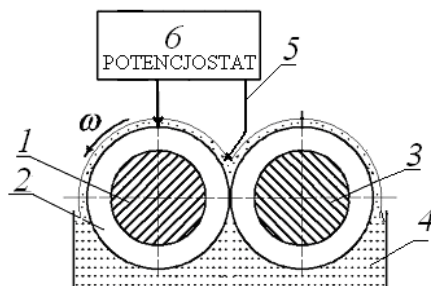
Metal osadzany	Skład chemiczny	Stężenie, [g/dm ³]	Kwasowość [pH]	Gęstość prądu, [A/dm ²]	Temperatura [°C]
Miedź	CuSO ₄ 5H ₂ O Na ₂ P ₂ O ₇ 10 H ₂ O Na ₂ HPO ₄ 12 H ₂ O	30 120 85	7,5	0,5–0,7	20±3
Nikiel	NiSO ₄ 7 H ₂ O Na ₂ SO ₄ 10 H ₂ O NaCl (C ₆ H ₄ CH ₃ SO ₂ NH ₂) ₂	250 100 50	5,3–5,6	2,0–5,0	20±3
Cynk	ZnSO ₄ 7 H ₂ O Na ₂ SO ₄ 10 H ₂ O Al ₂ (SO ₄) ₃ 18 H ₂ O klej	250 50 30 1–3	3,5–4,5	2,0–3,0	20±3
Cyna	SnSO ₄ H ₂ SO ₄ fenol klej	100 100 15-30 0,5–1,0	–	2,0–5,0	20±3
Srebro	AgCl K ₃ [Fe(CN) ₆] K ₂ CO ₃ 2 H ₂ O MgSO ₄ 7 H ₂ O	40 200 30 0,2	–	2,0–5,0	20±3

Przeprowadzono dwie serie pomiarów: bezpośrednio po osadzeniu powłok oraz na wstępnie utlenionych elementach z powłoką. Utlenienie przebiegało

w temperaturze 200°C w ciągu 1–2 min w naturalnej atmosferze. Potencjał elektryczny elementów z osadzoną powłoką mierzono w hydrorafinacie II, oleju o lepkości kinematycznej $\nu_{50} = 58,40 \text{ mm}^2/\text{s}$.

Pomiary potencjału elektrycznego, bocznej i czołowej powierzchni pierścienia, prowadzono względem elektrody porównawczej o potencjale własnym 0,266 V i przeliczano względem elektrody wodorowej.

Pomiary przeprowadzono na stanowisku przedstawionym na **Rys. 1**.



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego potencjału elektrycznego materiału powłokowego w oleju bazowym: 1 – wałek, 2 – pierścień z osadzoną powłoką, 3 – element obciążający, 4 – olej bazowy, 5 – elektroda porównawcza, 6 – potencjostat, ω – prędkość obrotowa elementu

Fig. 1. Diagram of measuring the electrical potential of coating material in the base oil: 1 – shaft, 2 – ring with deposited coating, 3 – charged on element, 4 – base oil, 5 – Comparative electrode, 6 – potentiostat, ω – rotational speed of the element

Stanowisko składa się z wałka (1) umożliwiającego ruch obrotowy (ω) osadzonego na nim elementu badanego (2) w środowisku (4). Hydrorafinatu II, znajdujący się w naczyniu, podczas obrotów pierścieni nakłada się na powierzchnie elementów w postaci warstwy. Układ pomiarowy potencjału elektrycznego to potencjostat/galwanostat ATLAS 98 (6), elektroda porównawcza (5) i przewody łączeniowe. Układ może pracować z tarciami elementów lub bez – przy odsuniętym elemencie obciążającym (3). Uzyskane wyniki pomiarowe porównano z potencjałami standardowymi (obliczeniowymi) określanymi w przyjętych warunkach termodynamicznych.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warstwa hydrorafinatu oddziela materiał elementu od otoczenia i uniemożliwia chemiczne współoddziaływanie z jego składnikami. Konsystencja hydrorafinatu pozwala wprowadzić elektrodę pomiarową blisko powierzchni. Stanowisko badawcze (**Rys. 1**) pozwala prowadzić pomiary potencjałów na trajektorii ruchu strefy tarcia – bocznej powierzchni pierścienia oraz jego powierzchni czołowej. W **Tabeli 2** przedstawiono wyniki średnich wartości potencjałów przeli-

czonych względem elektrody wodorowej, mierzonych dla elementów ze stali C45 z powłokami: miedzi, cynku, niklu, cyny i srebra, bezpośrednio po ich osadzeniu (kolumny 2 i 3) oraz po utlenieniu w naturalnej atmosferze (kolumny 4 i 5).

Tabela 2. Wyniki pomiarów potencjałów powierzchni bocznej (kolumna 2) i czołowej (kolumna 3) bezpośrednio po osadzeniu powłok oraz powierzchni bocznej (kolumna 4) i czołowej (kolumna 5) po utlenieniu w naturalnej atmosferze przy 200°C w ciągu 1–2 min i obciążeniu powierzchni bocznej 17,5 N przy prędkości wałka 200 obr/min wraz ze stopniem utlenienia i potencjałem standardowym metalu powłokowego

Table 2. The results of measurements the lateral surface potentials (column 2) and frontal (column 3) immediately after deposition of coatings, and the lateral surface (column 4) and frontal (column 5) after oxidation in the natural atmosphere at 200° C for 1–2 min and a load surface 17.5 N at the lateral speed of the roller 200 turns/min with the degree of oxidation and the potential of a standard metal coating

Metal powłoki	Potencjał mierzony, [V]				Stopień utlenienia [V]	Potencjał standardowy [V]
	Po osadzeniu na powierzchni:		Po utlenieniu na powierzchni:			
	bocznej	czołowej	bocznej	czołowej		
1	2	3	4	5	6	7
miedź	+0,36	+0,37	+0,36	0,38	Cu ²⁺	+0,34
cynk	-0,78	-0,42	-0,79	-0,80	Zn ²⁺	-0,76
nikiel	-0,11	-0,20	-0,25	+0,21	Ni ²⁺	-0,25
cyna	-0,10	-0,12	+0,10	+0,18	Sn ²⁺	-0,14
srebro	+1,0	+0,9	+2,23	+0,96	Ag ¹⁺	+0,8

Potencjał mierzony w oleju bazowym, bezpośrednio po osadzeniu powłoki, jest bliski potencjałowi standardowemu. Jest to potencjał najczęściej spotykany i stosowany w obliczeniach stopni utlenienia materiału powłokowego w reakcjach chemicznych. Materiał powłokowy wykazuje możliwość uczestnictwa w procesach wiązań chemicznych przy zapewnieniu warunków dogodnych dla przebiegu takich reakcji. Mogą to być procesy nieuporządkowane, spowodowane budową strukturalną polikrystalicznej powłoki i jej mikrochropowatości lub uporządkowane poprzez wytworzenie pola elektrycznego (dzięki zastosowaniu dodatkowej elektrody).

Badania wykazały, że wartość potencjału mierzonego na bocznej i czołowej powierzchni pierścienia jest jednakowa (**Tabela 2**).

Podczas wstępnego utlenienia powłoki, w warunkach naturalnych i temperaturze (200°C), pobierana jest energia zewnętrzna. Przyjmuje się, że podczas tej operacji na powierzchni powłoki powstaje warstwa tlenków.

Warstwy tlenkowe powodują pasywację powierzchni rdzenia materiału i z tego względu jego potencjał jest bardziej elektrododatni od standardowego (**Tabela 2**).

Przyjmując, że wszystkie wiązania w cząsteczce mają charakter wiązań jonowych, stopień utlenienia może wynosić: dla miedzi: 1,2,3,4; niklu: -1,2,3,4; cyny: 2,4,-4; cynku: 2; srebra: 1,2,3. Stopnie utlenienia wykorzystywane są w bilansach elektronowych reakcji utleniania – redukcji. Przydatne są do celów klasyfikacji związków nieorganicznych. Z przeprowadzonych badań trudno ustalić stopnie utlenienia w atomach materiału powłokowego. Stopień utlenienia pierwiastka w związku chemicznym najczęściej jest wyznaczany eksperymentalnie. Metodą pozwalającą poznać jego strukturę elektronową jest rentgenografia strukturalna.

Możliwość zmierzenia potencjału elektrycznego i wyznaczenia jego wartości liczbowej (**Tabela 2**) potwierdza istnienie pola elektrycznego pochodzącego od struktury ładunków związanych. Jest to zgodne z pojęciami fizyki atomowej, traktującej materiał konstrukcyjny jako zbiór ładunków związanych (kondensat atomów) i własnego pola elektrycznego.

W stanie makroskopowym powierzchnia materiału jest zbiorem ładunków elektrycznych, który może brać udział w reakcjach elektrochemicznych.

W procesie tribologicznym bierze udział tylko część współpracującej powierzchni (**Rys. 1**). Obroty pierścienia powodują przemieszczenie liniowej strefy obciążenia po jego bocznej powierzchni. Pozostała część powierzchni jest zabezpieczona przed współdziałaniem z atmosferą hydrorafinatem.

Z ogólnych zasad pomiarów potencjału elektrycznego wiadomo, że mierzony potencjał jest wartością średnią obszaru powierzchni pomiarowej.

Pomiary potencjałów powierzchni bocznej i czołowej pierścienia wykazały uaktywnienie obszaru powierzchni poddanego tarcia. Potencjał tego obszaru przemieszcza się w stronę wartości elektroujemnych, gdy pozostała powierzchnia zachowuje wartość wyjściową.

Proces tarcia stopniowo usuwa warstwy tlenkowe w obszarze oddziaływania. Procesom tarcia przypisuje się mikroskrawanie oraz inne procesy fizykochemiczne [**L. 5, 6, 13–14**]. Można przyjąć, że powierzchnia w obszarze pomiarów wykazuje potencjał elektryczny bliski potencjałowi w strefie tarcia. Czas potrzebny do przemieszczenia się strefy tarcia do punktu pomiarowego, przy ustawieniu elektrody pomiarowej w odległości 7 mm od strefy tarcia, wynosi 0,008 s. Pozwala to przyjąć, że w rozpatrywanym układzie współpracujących elementów obszar powierzchni obciążanej pokrywa się z obszarem wykazującym aktywność materiału badanego.

Uszlachetnienie hydrorafinatu, poprzez wprowadzenie do jego objętości jonów metali, prawdopodobnie wytworzy warunki do przebiegu reakcji elektrochemicznej wymiany przy dostatecznie dużej różnicy potencjałów pomiędzy jonami swobodnymi (w środowisku) i związanymi (powierzchnia materiału).

W literaturze tematycznej najczęściej przytacza się reakcje wymiany pomiędzy żelazem i jonami miedzi [L. 5].

Dla wymuszenia procesu elektrochemicznego, sterowanego za pomocą potencjostatu (**Rys. 1**), elektroda porównawcza zamieniana jest na elektrodę pomocniczą. Tak utworzony w pracującej maszynie kontrolowany obwód elektryczny pozwala kompensować zużycie elementu poprzez osadzenie powłoki metalicznej z cieczy chłodzącej [L. 15]. Badania potwierdzają, że w przypadku środowiska z bazą olejową możliwe jest wytwarzanie powłok metalicznych – kompensatorów zużycia tribologicznego.

WNIOSKI

Badania aktywności elektrycznej stali C45 z powłokami z miedzi, niklu, cynku, cyny i srebra, na trajektorii ruchu strefy tarcia i czołowej powierzchni pierścieni współpracujących bocznymi powierzchniami, wykazały, że:

1. Podczas współpracy elementów uaktywnia się część powierzchni geometrycznej pierścienia – jego powierzchnia boczna.
2. Warstwa kontaktująca się z hydrorafinatem wykazuje potencjał elektryczny.
3. Utleniona wstępnie warstwa powłoki podczas procesu tribologicznego jest usuwana i odkrywa rdzeń powłoki.
4. Istnieje możliwość wytwarzania powłok metodą wymiany lub elektrochemicznej ze środowisk na bazie olejowej.

LITERATURA

1. Stachowiak G.W., Batchelor A.W.: Engineering tribology. Elsevier, London, New York, Tokyo, Amsterdam, 1993.
2. Hand D., Masuko M.: Comparison of Antiwear Additive Response Among Seweral Base Oils of Differet Poarities. Tribology Transactions, 1999, vol. 42, 902–906.
3. Płaza S.: Reakcje tribochemiczne powierzchni tarcia. Tribologia, 1995 nr 4, s. 335–349.
4. Pytko S.: Podstawy tribologii i techniki smarowniczej. Wyd. AGH, Kraków 1989.
5. Garkunov D.N.: Scienific discoveries in tribotechnologies. No-wear effect dunder friction. Hydrogen wear of metals. Moscow 2006.
6. Tribologia i tribotechnika (pod red. Szczerka M, Wiśniewskiego M.), Wyd. Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000.
7. Kula P.: Inżynieria warstwy wierzchniej. Monografie. Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000.
8. Burakowski T., Wierzchoń W.: Surface engineering of metals – principles, equipment, technologies. CRC Press, Boca Raton-London-New York-Washington. D.C. 1999.
9. Kosmylina M., Kosmylina A.: Tribologiczne i elektrochemiczne procesy w systemach tribologicznych. Problemy Eksploatacji, 3/2000(38), s. 97–111.

10. Kosmyńska M.: Triboelektrolityczna deponacja powłok metalicznych. *Materials Protection*. Vol. 32, No. 10B, Wuchan, Chiny, 1999 s. 231–234.
11. Kosmyńska M.: Kształtowanie trybologicznych własności węzłów tarcia poprzez konstituowanie technologicznej warstwy powierzchniowej. *Tribologia* nr 6, 1999, s. 839–847.
12. Kosmyńska M.: Rozwój technologii powyszenia i znosostojkości detali maszyn c pomoszczu kontrola i uprawienia strukturoj elektrochimizyskim metodom. Sankt-Petersburg. Wyd. S-PPTU, 2005.
13. Burakowski T., Marczak R.: Eksploatacyjna warstwa wierzchnia i jej badania. *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn* nr 3(103), 1995, s. 327–337.
14. Marczak R.: Zużycie trybologiczne jako mechanochemiczny proces niszczenia metali. *Ochrona przed korozją XLII*, 1999, s. 496–503.
15. Kosmyńska M.: Układ elektrolityczny zabezpieczający nóż tokarski przed zużyciem trybologicznym. *Tribologia* nr 4, 2009, s. 89–102.

Summary

The protection of corrosion in mechanical devices and tribological properties of steel components, which are required, is achieved either through the immersion in the dielectric environment or through applying a grease layer. The activity of C45 steel with electrolytically embedded coatings in the environment of dielectric properties (hydrorafinat II) is described in this work. The exponent of the metal material activity is the electric voltage, which is measured relative to the reference electrode.

During the cooperation of the elements, the activated surface is subjected to the process of friction. For the two rings, this is the area of their lateral surface. The rest of the surface of the ring has initial potential.

During the tribological process, the oxidised surface of the coating is removed revealing its core. The process of the activation of the core of the coating allows the creation of the chemical processes (exchange) and electrochemical processes.