

Marian GRĄDKOWSKI*

WPLYW SKŁADU CHEMICZNEGO ŚRODKA SMAROWEGO NA SPECYFIKĘ PROCESÓW TARCIA PRZEBIEGAJĄCYCH NA POWIERZCHNI POWŁOKI TYPU WC/C

INFLUENCE OF LUBRICANT OIL COMPONENTS ON THE CHARACTER OF FRICTION PROCESSES OCCURRING ON WC/C-COATED SURFACE

Słowa kluczowe:

olej syntetyczny PAO-8, powłoka WC/C, dodatki AW/EP, dodatki ekologiczne, właściwości smarne

Key words:

PAO-8 synthetic oil, WC/C coating, AW/EP additives, ecological additives, lubricity

Streszczenie

Zbadano odporność na zużycie i zacieranie elementów stalowych (100Cr6), pokrytych powłokami DLC typu a-C:H:W (WC/C) w smarowanym węźle tarcia. Jako środka smarowego użyto oleju poli(α)olefinowego (PAO-8) zawierającego 0,1–1,0% (v/v) dodatków AW lub EP oraz 2% (v/v) estrów wyższych

* Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

kwasów tłuszczowych otrzymanych różnymi metodami. Po testach tribologicznych zbadano morfologię warstwy wierzchniej w miejscach kontaktu tarcowego oraz poza nim. Stwierdzono, że klasyczne dodatki AW/EP w małym stężeniu (0,2%) poprawiają właściwości przeciwzatarciowe oleju PAO-8. Dodatek AW w takim stężeniu zwiększa również odporność na zużycie elementów z powłokami WC/C. Stwierdzono także synergizm działania przeciwzużyciowego komercyjnego dodatku AW i ekologicznego dodatku na bazie estrów wyższych kwasów tłuszczowych. Wyniki badań stanowią wytyczne do komponowania olejów przeznaczonych do smarowania powłok WC/C.

WPROWADZENIE

Dyssypacja energii w procesie tarcia następuje głównie w obrębie warstwy wierzchniej. Dlatego warstwa wierzchnia ulega ciągłym przemianom i w niej zachodzą kluczowe zjawiska i procesy towarzyszące zużywaniu i zacieraniu, które często prowadzą do deterioracji systemu tribologicznego. W efekcie tego właściwości systemu tribologicznego determinowane są w głównej mierze dyskretnymi cechami warstwy wierzchniej w strefie styku. Dlatego też tak dużą uwagę poświęca się kształtowaniu właściwości warstwy wierzchniej węzłów tarcia [L. 1]. Kształtowanie pożądanych właściwości warstwy wierzchniej odbywa się na drodze doboru materiałów konstrukcyjnych, obróbki ich powierzchni, nanoszenia powłok funkcjonalnych oraz doboru materiałów smarych [L. 2]. Jest to więc złożony proces stochastyczny i nie jest możliwy optymalny dobór składników systemu tribologicznego na podstawie rozważań teoretycznych. W praktyce realizowane jest to metodą kolejnych przybliżeń, w najlepszym przypadku na drodze bezpośrednich testów z użyciem modeli probabilistycznych. Taki sposób postępowania jest czasochłonny i kosztowny, a wynik jest trudny do przewidzenia. Sytuacja znacznie się komplikuje, gdy system tribologiczny składa się z różnorodnych materiałów, np. elementy wykonane ze stali są w kontakcie tarcowym z elementami pokrytymi specjalnymi powłokami niskotarciowymi [L. 3–4].

Kluczowe właściwości warstwy wierzchniej kształtowane są na etapie wytwarzania elementów maszyn [L. 1, 5]. Mniejszą uwagę przywiązuje się do możliwości ich celowej zmiany w trakcie eksploatacji w wyniku oddziaływania warstwy wierzchniej ze składnikami środka smarowego [L. 6–8]. Charakter tych oddziaływań zależy w głównym stopniu od morfologii warstwy wierzchniej i struktury warstwy granicznej [L. 4], która z kolei jest zależna od składu chemicznego środka smarowego. W stalowych węzłach tarcia polarne składniki środka smarowego ulegają uporządkowaniu w warstwie granicznej, a często także fizycznemu lub chemicznemu związaniu z powierzchnią tarcia [L. 9–10]. Na powierzchni tarcia powstają swoiste lokalne mikroreaktory, w których zachodzą złożone procesy tribochemiczne, w wyniku których zmiany ulegają

właściwości warstwy wierzchniej i całego systemu tribologicznego [L. 8]. Kluczową rolę w przebiegu tych procesów odgrywa charakter chemiczny materiału warstwy wierzchniej i środka smarowego, które determinują mechanizmy procesów tribochemicznych przebiegających podczas tarcia [L. 11]. Mechanizmy te są w zadowalającym stopniu poznane w odniesieniu do stali jako klasycznego materiału węzłów tarcia [L. 12]. Znacznie mniej wiadomo na temat właściwości warstwy granicznej i procesów tribochemicznych zachodzących w węzłach tarcia, do budowy których użyto nietypowych materiałów konstrukcyjnych, np. powłok niskotarciowych [L. 13]. Powłoki takie wywołują szczególne zainteresowanie konstruktorów ze względu na niskie opory ruchu w styku skoncentrowanym i względnie wysoką odporność na zużywanie i zacieranie.

Celem pracy było zbadanie wpływu składu chemicznego środka smarowego na specyfikę procesów tarcia w węzłach, w których styk tarciový stanowiły elementy stalowe pokryte niskotarciową powłoką węglową przesyconą wolframem typu a-C:H:W (WC/C). Osiągnięcie celu wymagało przeprowadzenia testów tarciových w środowisku środków smarowych o różnym składzie chemicznym, w szczególności zawierających klasyczne i ekologiczne dodatki o działaniu AW/EP, a następnie zbadania morfologii warstwy wierzchniej w miejscu kontaktu elementów trących.

OBIEKTY I METODY BADAŃ

Jako elementy testowe stosowano kulki ze stali łożyskowej 100Cr6 o średnicy 0,5", chropowatości (Ra) 0,032 μm oraz twardości 62 ± 2 HRC, pokryte niskotarciową powłoką a-C:H:W (WC/C). Powłoki WC/C osadzano metodą fizycznego osadzania warstw z fazy gazowej (PVD – ang. *Physical Vapour Deposition*) z wykorzystaniem reaktywnego rozpylania magnetronowego. W celach porównawczych używano także kulek ze stali niepokrytych powłoką WC/C. Właściwości powłok przedstawiono w **Tab. 1**. Energię powierzchniową powłoki WC/C wyznaczono metodą Fowkesa [L. 14]. Przed badaniami wszystkie elementy testowe oczyszczano w benzynie ekstrakcyjnej za pomocą łaźni ultradźwiękowej przez 10 minut.

Na podstawie badania wielkości obciążenia zacierającego elementów z powłokami WC/C smarowanych czystymi bazami olejowymi [L. 15] stwierdzono, że lepkość i polarność oleju bazowego mają wtórne znaczenie dla nośności warstw granicznych, powstających na powierzchni powłoki WC/C. Stabilna warstwa graniczna została utworzona przez niepolarny, syntetyczny poli(α)olefinowy olej PAO-8, charakteryzujący się względnie niską lepkością kinematyczną (47,64 mm^2/s w 40°C). Na niższym, ale statystycznie porównywalnym poziomie kształtowała się nośność warstw granicznych, utworzonych przez olej estrowy (polarny o lepkości porównywalnej z PAO-8) oraz mineralny (niepolarny o lepkości – 78,7 mm^2/s w 40°C). Jednak estrowa i mineralna

baza olejowa powodowały znacznie szybsze powierzchniowe zużycie zmęczeniowe elementów z powłokami WC/C niż baza PAO-8. Dlatego też jako olej bazowy zastosowano PAO-8.

Tabela 1. Właściwości powłoki WC/C naniesionej na elementy testowe ze stali 100Cr6

Table 1. Properties of WC/C-coated test elements made of 100Cr6 steel

Właściwość	Wartość
Grubość powłoki, [μm]	~2
Nanotwardość, [HV]	~1080
Moduł Younga, [GPa]	~140
Obciążenie krytyczne, [N]	106,2
Naprężenia własne, [GPa]	-1,0
Energia powierzchniowa, [nM/m]	45,50
Składowa dyspersyjna, [nM/m]	35,86
Składowa polarna, [nM/m]	9,64

W celu zbadania wpływu dodatków na właściwości smarne przygotowano serię modelowych kompozycji na bazie oleju PAO-8 zawierających komercyjne pakiety dodatków o działaniu przeciwzużyciowym (organiczne tiofosforany cynku zawierające ok. 14,5% (m/m) siarki i 6,4% fosforu) lub przeciwzatarciowym (sulfidy zawierające ok. 40% siarki i 1,0% fosforu) oraz niekonwencjonalne dodatki uszlachetniające – produkty naturalnego pochodzenia, w tym rafinowany olej roślinny (ORR), ester metylowy kwasów tłuszczowych (EM) oraz ester glikolowy kwasów tłuszczowych (EDE).

Ruch ślizgowy modelowano za pomocą czterokulowego węzła tarcia (ruchoma górna kulka w kontakcie z trzema nieruchomymi kulkami), w którym występował styk skoncentrowany przy stałym lub narastającym obciążeniu. Przeciwzużyciowe działanie kompozycji smarowych badano w warunkach tarcia mieszanego, zgodnie z metodyką określoną w PN-76/C-04147, za pomocą aparatu czterokulowego T-02M (prod. ITeE – PIB, Radom) w następujących warunkach: obciążenie węzła (P) 392 N, obroty wrzeciona 1450 ± 50 obr./min, prędkość poślizgu 0,55 m/s, czas biegu 3600 s, temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Efektywność przeciwzużyciową środka smarowego oceniano na podstawie wartości granicznego obciążenia zużycia wyliczanego z zależności: $G_{oz} = 0,52 \cdot P/d^2$ [N/mm^2], w którym d jest średnią średnicą śladu tarcia. Parametr G_{oz} pośrednio świadczy o stabilności warstwy granicznej. Za pomocą testera tego samego typu badano także odporność węzła tarcia na zacieranie. Testy prowadzono przy wzrastającym obciążeniu w następujących warunkach [L. 15]: szybkość przyrostu obciążenia 409 N/s, obroty wrzeciona 500 ± 20 obr./min, prędkość poślizgu 0,19 m/s, obciążenie końcowe 7400 ± 100 N, temperatura $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Oceny właściwości przeciwzatarciowych kompozycji smarowych dokonywano

na podstawie wartości obciążenia zacierającego P_t (**L. 16**), które pośrednio świadczy o nośności filmu smarowego. Jako wyniki testów przyjmowano średnią arytmetyczną wyników co najmniej trzech równoległych pomiarów. Wyniki odstające wykrywano za pomocą testu Q-Dixona przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ i eliminowano ze zbiorów danych.

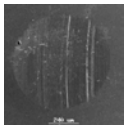
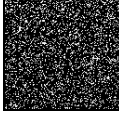



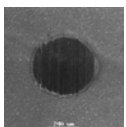
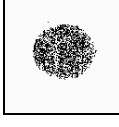



Morfologię powierzchni tarcia badano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej skojarzonej z mikroanalizą rentgenowską (SEM/EDS) oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Badania rozmieszczenia pierwiastków na powierzchni tarcia oraz w jej otoczeniu przeprowadzono za pomocą techniki SEM/EDS w następujących warunkach: napięcie przyspieszające 15 kV, prąd wiązki 0,2 nA, kąt odbioru 25° , ciśnienie 10^{-3} Pa. Badania XPS prowadzono w następujący sposób: widma przeglądowe rejestrowano z powierzchni o średnicy $\sim 400 \mu\text{m}$, przy stałej energii przejścia 23,5 eV i kącie padania wzbudzającego promieniowania rentgenowskiego 45° . Do wzbudzania stosowano monochromatyczne źródło promieniowania rentgenowskiego Al K α o energii 1486,6 eV i nominalnej mocy 250 W (średnia droga swobodna fotoelektronów ok. $5 \div 20 \text{ \AA}$).

WYNIKI BADAŃ

Porównanie wyników testów przeciwzużyciowych elementów pokrytych powłoką WC/C oraz elementów pozbawionych takich powłok smarowanych olejem bazowym PAO-8 przedstawiono w **Tab. 2**. W tej samej tabeli przedstawiono obrazy SEM oraz mapy rozmieszczenia na powierzchni tarcia kluczowych pierwiastków charakterystycznych dla materiału węzła tarcia.

Tabela 2. Wartość granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}) oraz obrazy SEM i mapy EDS rozmieszczenia wybranych pierwiastków na powierzchni tarcia, po testach trybologicznych w środowisku oleju PAO-8

Table 2. Limiting load of wear (G_{oz}), SEM images and EDS distribution maps of selected elements on the friction surface after tribological tests in the presence of PAO-8

Skojarzenie	G_{oz} N/mm ²	Obraz SEM	Rozmieszczenie pierwiastka w śladzie tarcia			
			Fe	O	C	W
stal–stal	372±22					
WC/C–WC/C	725±25					

Jak wynika z danych **Tab. 2**, naniesienie 2 μm powłoki WC/C na roboczą powierzchnię stalowego wężła tarcia ok. 2-krotnie zwiększa jego odporność na zużywanie (testy wykonano przy identycznej wartości iloczynu nacisku i drogi tarcia). Jednak podczas tarcia powłoka WC/C ulega całkowitemu zniszczeniu (brak wolframu) w styku tarciovym i zostaje odsłonięte stalowe podłoże. Uwagę zwracają także znaczące różnice stężenia i rozmieszczenie tlenu na badanych powierzchniach. Na powierzchni śladu tarcia próbki z powłoką WC/C związana jest znacznie większa ilość tlenu niż na próbce stalowej. Trudno jest jednoznacznie wyjaśnić to zjawisko, gdyż stosowany olej nie zawiera związków tlenu, a przez pewien czas powierzchnia stali pokryta była powłoką WC/C, która nie wchodzi w reakcje ze związkami tlenu (brak tego pierwiastka wokół śladu tarcia). Wyniki te sugerują, że triboreakcje oleju bazowego PAO-8 przebiegają odmiennie ze stalą i stalą odsłoniętą w wyniku zniszczenia powłoki WC/C, co może być wynikiem np. większych nacisków jednostkowych przy mniejszym śladzie zużycia lub katalitycznego działania wolframu na proces utleniania żelaza.

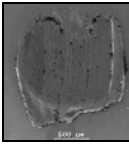

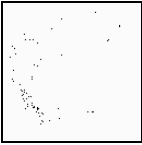

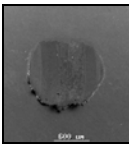



W kolejnym teście zbadano wpływ powłoki WC/C na odporność na zacieranie testowego wężła tarcia. Odporność na zacieranie powłoki WC/C porównywano z odpornością wężła stalowego. W tych testach do oleju wprowadzono ok. 3,0% typowego dodatku EP (sulfid), tj. na poziomie jego zawartości w olejach przeznaczonych do smarowania stalowych wężłów tarcia. Po testach tribologicznych przeprowadzono szczegółową analizę powierzchni śladów tarcia. Wynik testów przeciwwzartarciovych elementów pokrytych powłoką WC/C i elementów bez takich powłok porównano w **Tab. 3**, w której oprócz wartości obciążenia zacierającego przedstawiono także obrazy SEM i mapy rozmieszczenia wybranych pierwiastków na powierzchni tarcia (stężenie fosforu nie przekraczało granicy wykrywalności metody).

W przypadku 3,0% zawartości dodatku EP w PAO-8 wyraźnie wzrasta odporność stalowego wężła tarcia na zacieranie (z 1300 ± 100 N dla oleju bazowego [**L. 15**] do 2400 ± 200 N dla oleju z dodatkiem). Takiego efektu nie obserwuje się w odniesieniu do wężła tarcia z elementami pokrytymi powłoką WC/C. W tym przypadku wzrost wartości obciążenia zacierającego wynosi jedynie około 400 N. Jednak już podczas smarowania takiego wężła tarcia olejem PAO-8 bez dodatku EP wartość obciążenia zacierającego jest prawie o 2000 N większa niż wężła stalowego smarowanego olejem z dodatkiem i wynosi 4100 ± 400 N [**L. 15**]. Tak więc sama obecność powłoki WC/C radykalnie zwiększa odporność wężła tarcia na zacieranie, ale mu nie zapobiega. Jak wynika z obrazów SEM (**Tab. 3**), w obu przypadkach doszło do zatarcia i uplastycznienia materiału w styku tarciovym i w obu przypadkach dotyczy to materiału podłoża, a więc powłoka WC/C uległa zniszczeniu. Korzystne jest natomiast to, że w przypadku wężła tarcia z powłokami WC/C do zatarcia doszło przy wyższych obciążeniach. Jednak większa zawartość tlenu na powierzchni tarcia tego wężła i skumulowana w jej centrum duża

ilość siarki wskazują, że zatarciu towarzyszył większy wzrost temperatury (większe naciski jednostkowe). Nie można jednak wykluczyć, że gdyby w środowisku tarcia brakowało siarki wzrost temperatury mógłby być jeszcze większy. Właśnie to może wskazywać na zasadność używania klasycznych dodatków, także w węzłach z powłokami WC/C.

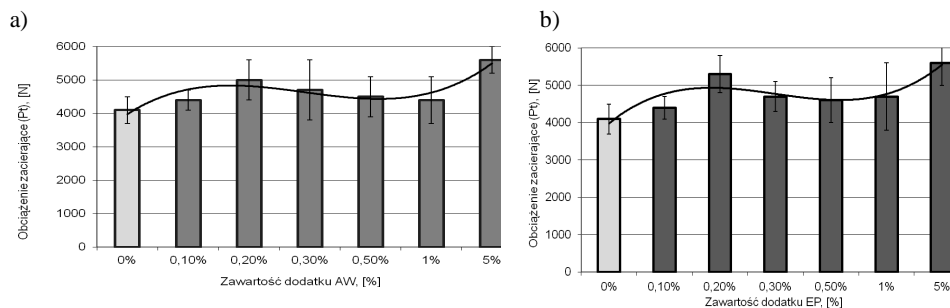
Tabela 3. Obciążenie zacierające (P_t), obrazy SEM i mapy EDS rozmieszczenia wybranych pierwiastków na powierzchni tarcia próbki ze stali i próbki pokrytej powłoką WC/C (środek smarowy: PAO-8 +3% dodatku EP)

Table 3. Scuffing load (P_t), SEM images and EDS distribution maps of selected elements on the friction surface of steel and WC/C (lubricant: PAO-8 + 3% EP)

Skojarzenie	P_t , [N]	Obraz SEM	Rozmieszczenie pierwiastka w śladzie tarcia		
			Fe	O	S
stal-stal	2400±200				
WC/C-WC/C	4500±400				

Obecność tlenu i siarki jedynie na powierzchni stali odsłoniętej przez zniszczoną powłokę WC/C wykazuje, że dodatki wprowadzane do oleju przeznaczanego do smarowania elementów z naniesioną powłoką WC/C nie reagują z nią, lecz mogą służyć zabezpieczeniu przed zacieraniem powierzchni stali odsłoniętej w wyniku zniszczenia powłoki. Uważnej analizy warte są jednak także inne potencjalne mechanizmy działania tych dodatków, jak chociażby uplastycznianie podłoża i skutki tego dla trwałości węzła tarcia, a precyzyjniej rzecz ujmując, dla powłoki WC/C. Tezy te wymagają jednak weryfikacji.

Jak wynika z analizy powyższych danych, stosowanie dodatków EP w kompozycjach przeznaczonych do smarowania elementów z powłokami WC/C, w ilości kilku procent, nie przynosi efektów w postaci istotnej poprawy odporności węzła na zacieranie. Poza tym taka ilość dodatku w kompozycji istotnie zwiększa toksyczność oleju. Wyraźna interakcja siarki z odsłoniętą powierzchnią podłoża stalowego oraz aktywność tlenu na tej powierzchni wskazują jednak, że dodatki zawierające siarkę mogą odgrywać pozytywną rolę w kompozycjach używanych do smarowania elementów z powłokami WC/C, lecz ze względów ekologicznych nie powinno się stosować ich w nadmiernych ilościach. Dlatego też do oleju bazowego PAO-8 wprowadzono od 0,1 do 1% dodatku AW lub EP i zbadano działanie przeciwzużyciowe takich kompozycji (**Rys. 1**).



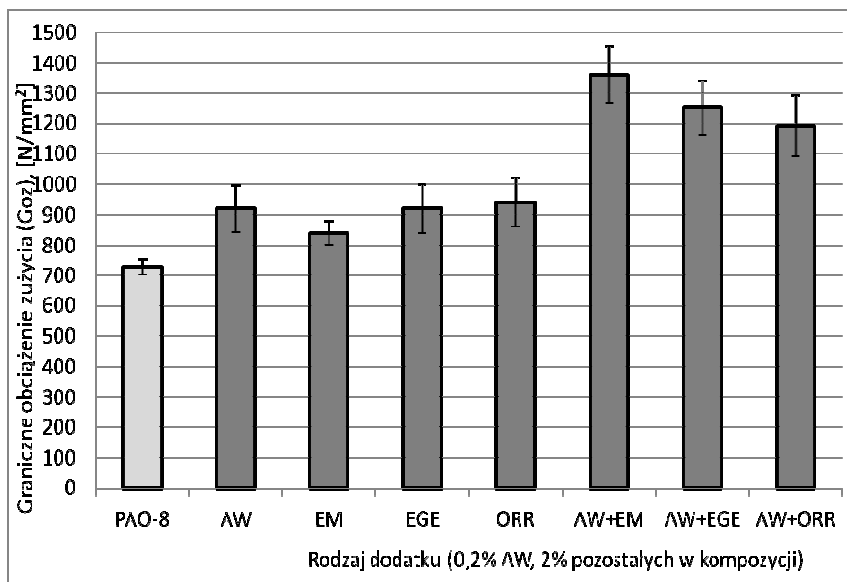
Rys. 1. Wpływ zawartości dodatku AW (a) i EP (b) w oleju PAO-8 na odporność na zacieranie elementów pokrytych powłoką WC/C

Fig. 1. Influence of AW (a) and EP additive (b) on the scuffing load of WC/C-coated elements

Na podstawie wyników przeprowadzonych testów tribologicznych, w których jako środków smarowych używano kompozycji zawierających dodatki AW lub EP (**Rys. 1**) stwierdzono, że już w małych stężeniach wpływają one na wielkość obciążenia zacierającego węzłów tarcia, zawierających elementy pokryte powłokami WC/C. Oba typy klasycznych dodatków umożliwiają około 20% wzrost wielkości obciążenia zacierającego już przy 0,2% stężeniu w oleju PAO-8, a różnica pomiędzy ich efektywnością w tych warunkach mieści się w granicach niepewności wyników pomiarów. Nieco skuteczniejszy wydaje się dodatek EP niż AW, lecz zawiera on dwukrotnie więcej siarki niż dodatek AW, a więc jest mniej korzystny z ekologicznego punktu widzenia. W obu przypadkach wzrost stężenia dodatków powyżej 0,2% powodował zmniejszenie wartości obciążenia zacierającego i dopiero przy wysokiej, 5% ich zawartości w oleju obserwowano wzrost obciążenia zacierającego do wartości wyższych niż przy zawartości 0,2%. Zastosowanie tak nieznacznych ilości klasycznych dodatków w kompozycji smarowej w minimalnym stopniu wpływa na jej toksyczność, co pozwala takie kompozycje traktować jako ekologiczne.

W przypadku węzłów tarcia z elementami pokrytymi powłokami WC/C sama powłoka zapewnia wystarczającą odporność na zacieranie i wprowadzenie niewielkich ilości dodatków komercyjnych nie ma większego znaczenia. Jednak, jak wynika z danych **Tab. 2**, powłoka WC/C ulega zniszczeniu podczas testu zużyciowego. Niezbędne jest więc poszukiwanie dla tego typu węzłów tarcia dodatków, które będą zdolne do tworzenia stabilniejszych warstw granicznych na powierzchniach powłok i będą efektywnie chronić je przed zużyciem. Zasadne jest więc zbadanie, czy istnieje synergizm działania klasycznych dodatków w małych stężeniach w oleju z dodatkami ekologicznymi, uzyskiwanymi z surowców naturalnych. Dlatego też zbadano działanie przeciwzu-

życiowe kompozycji opartych na oleju PAO-8, uzupełnionych 0,2% dodatku AW oraz 2,0% dodatków ekologicznych oznaczonych w pracy symbolami EM, EGE oraz ORR. Działanie przeciwzużyciowe w skojarzeniu elementów z powłokami WC/C kompozycji zawierających te dodatki pojedynczo, jak też w zestawie przedstawiono na **Rys. 2**.



Rys. 2. Wpływ obecności dodatków AW, EM, EGE i ORR w oleju PAO-8 na graniczne obciążenie zużycia elementów pokrytych powłoką WC/C

Fig. 2. Influence of AW, EM, EGE and ORR additives in PAO-8 on the limiting load of wear of WC/C-coated elements

Jak wynika z danych **Rys. 2**, skojarzenie dwóch rodzajów dodatków smarowych w bazie węglowodorowej PAO-8 umożliwia wytworzenie kompozycji smarowej, charakteryzującej się znacznie korzystniejszymi właściwościami przeciwzużyciowymi niż w przypadku oddzielnego stosowania dodatków w oleju. Nie może być to wynikiem addytywnego działania tych dodatków, lecz synergizmu działania pomiędzy nimi. Wskazuje na to wyższe działanie przeciwzużyciowe układu AW+EM niż wynikałoby to z sumy ich indywidualnych oddziaływań. W efekcie stabilniejsze warstwy graniczne powstają w kompozycjach składających się z oleju PAO-8 zawierającego tiofosforany organiczne oraz mono-, di- i triestry wyższych kwasów tłuszczowych (odpowiednio EM, EGE i ORR), niż gdy te dodatki występują w oleju oddzielnie. Niezbędne jest jednak jeszcze zbadanie zdolności zapobiegania tych kompozycji powierzchniowemu zużyciu zmęczeniowemu powłok WC/C.

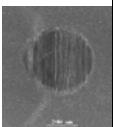
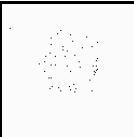

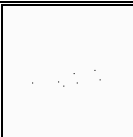

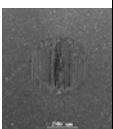




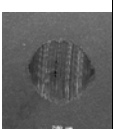



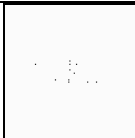
Zbadano także skład chemiczny powierzchni śladów tarcia powstałych na kulkach pokrytych powłoką WC/C (**Tab. 4**) i smarowanych kompozycją, której bazę stanowił olej PAO-8 zawierający 0,2% dodatku AW oraz 2,0% dodatku ekologicznego EM lub ORR.

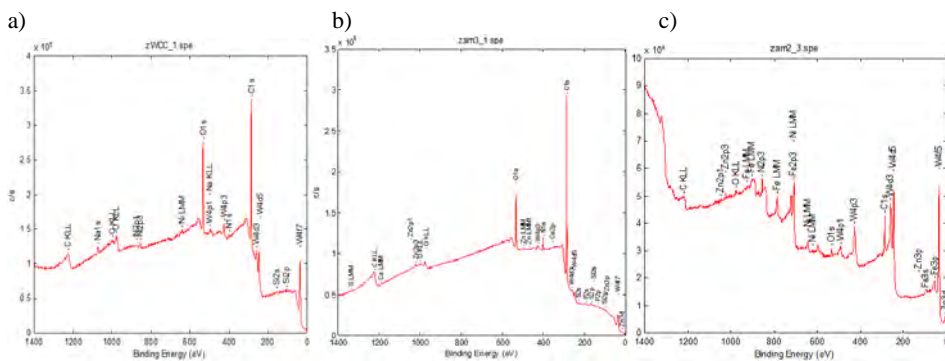
Jak wynika z danych przedstawionych w **Tab. 4**, wprowadzenie do oleju PAO-8 zawierającego klasyczny dodatek przeciwzużyciowy (AW) także dodatku ekologicznego powoduje istotne zwiększenie ilości tlenu związanego z powierzchnią tarcia w porównaniu z powierzchnią smarowaną olejem bez dodatków ekologicznych. Estry metylowe kwasów tłuszczowych (EM) powodują, że w śladzie tarcia wiążą się znaczne ilości cynku, a także siarki i fosforu. Natomiast dodatek ORR (trigliceryd) utrudnia wiązanie siarki i cynku z powierzchnią tarcia. Wynika z tego wniosek, że przynajmniej niektóre dodatki ekologiczne (w tym przypadku ORR) mogą antagonistycznie oddziaływać z dodatkami, opartymi na ditfosforanach cynku (dodatek AW), podczas gdy inne (estry metylowe kwasów tłuszczowych) wyraźnie sprzyjają aktywności pierwiastków triboaktywnych w warunkach tarcia.

Bardziej szczegółowe badania chemicznego składu powierzchni tarcia przeprowadzono za pomocą techniki XPS. Widma przeglądowe XPS przed i po badaniach działania przeciwzużyciowego kompozycji oleju PAO-8, zawierającego 0,5% dodatku AW oraz 2,0% ORR przedstawiono na **Rys. 3**. Jak wynika z danych tego rysunku, poza strefą tarcia nie obserwuje się jakościowych różnic w chemicznym składzie powłoki przed i po teście tribologicznym (**Rys. 3a i b**). W obydwu przypadkach w powłoce WC/C dominują węgiel i tlen, natomiast sygnał wolframu jest znacznie słabszy od nich. Na nieobciążonym fragmencie powłoki po teście tribologicznym w obecności dodatku AW i ORR (**Rys. 3b**) wzrósł udział węgla przy zmniejszeniu udziału tlenu i jednoczesnym osłabieniu sygnału wolframu. Na powierzchni tej można się także doszukać śladowych ilości pierwiastków charakterystycznych dla użytego dodatku, tj.: cynku, siarki i fosforu. Wskazuje to na adsorpcję na powierzchni powłoki substancji organicznych z oleju i dodatku AW. Natomiast w śladzie tarcia (**Rys. 3c**) pojawia się znacznie silniejszy sygnał wolframu niż poza nim oraz sygnał żelaza. Oznacza to zarówno odsłonięcie podłoża, jak i głębszych warstw powłoki WC/C. Uwzględniając wyniki SEM, zamieszczone w **Tab. 4**, jak też specyfikę techniki XPS (obszar skanowania o średnicy ~0,4 mm), można przyjąć, że widmo przedstawione na **Rys. 3c** jest superpozycją powierzchni nienaruszonej powłoki oraz powierzchni jej przekroju i podłoża odsłoniętych w wyniku zużycia. Dlatego też obserwuje się w nim silne sygnały wolframu i żelaza przy znacznym osłabieniu sygnału węgla i tlenu.

Tabela 4. Obrazy SEM i rozmieszczenie pierwiastków charakterystycznych dla dodatku AW na powierzchni tarcia próbek pokrytych powłoką WC/C (środek smarowy: PAO-8 + AW, EM i/lub ORR)

Table 4. SEM images and EDS distribution maps of elements, typical for AW additive, on the WC/C-coated friction surface (lubricant: PAO-8 + AW, EM and/or EP)

Środek smarowy	Obraz SEM	Rozmieszczenie pierwiastka w śladzie tarcia			
		O	S	P	Zn
PAO-8 + 0,2% AW					
PAO-8 + 0,2% AW + 2,0% EM					
PAO-8 + 0,2% AW + 2,0% ORR					



Rys. 3. Widma przeglądowe XPS zarejestrowane z powierzchni kulki testowej pokrytej powłoką WC/C przed testem odporności na zużycie (a) oraz po teście poza śladem tarcia (b) i w śladzie tarcia (c) (środek smarowy: PAO-8 + 0,5% AW + 2% ORR)

Fig. 3. XPS survey profiles recorded on the WC/C-coated ball surface before friction (a) as well as after friction outside (b) and inside wear scar (c) (lubricant: PAO-8 + 0,5% AW + 2% ORR)

Bardziej szczegółowe badania chemicznego składu powierzchni tarcia oraz zmian składu materiału w głąb powłoki WC/C i podłoża wymagają zastosowania techniki XPS z opcją trawienia jonowego oraz spektroskopii fotoelektronów do analizy chemicznej (ESCA)-i będą przedmiotem dalszych prac.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania działania przeciwzużyciowego i przeciwzatarciowego modelowych kompozycji smarowych względem elementów węzła tarcia pokrytych powłoką WC/C dostarczyły wytycznych do komponowania środków smarowych przeznaczonych do smarowania tego rodzaju powłok. Stwierdzono, że przy małych stężeniach (0,2%) klasyczne dodatki AW/EP zauważalnie poprawiają właściwości przeciwzatarciowe kompozycji smarowych. Dodatek AW przy takim stężeniu zwiększa także odporność na zużycie elementów z powłokami WC/C. Interesujący jest fakt wyraźnego synergizmu działania dodatku AW i estrów wyższych kwasów tłuszczowych. Z kolei badania techniką XPS nie wykluczają obecności na powierzchni tarcia substancji organicznych. Trwałe związanie takich warstw z powierzchnią powłoki wymagałoby reakcji pomiędzy składnikami środka smarowego i powłoki. Takie reakcje są mało prawdopodobne, a to wskazuje raczej na migrację składników środka smarowego do powłoki niż tworzenie na jej powierzchni specyficznych warstw sorpcyjnych. Tezy te wymagają weryfikacji w toku dalszych, bardzo szczegółowych badań.

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

LITERATURA

1. Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali. WNT, Warszawa 1995.
2. Krantz L.T., Coper C.V., Townsend D.P., Hansen B.D.: Increased Surface Fatigue Lives of Spur Gears by Application of a Coating, NASA Report NASA/TM-2003-212463, 2003.
3. Podgornik B., Sedlacek M., Vizintin J.: Compatibility of DLC coatings with formulated oil. Tribology International, 2008 (41), 564–570.
4. Mistry K.K., Morina A., Neville A.: A Tribochemical Evaluation of a WC-DLC Coating in EP Lubrication Conditions. Wear, 2011 (271), 1739–1744.
5. Gahlin R., Larsson M., Hedenqvist P.: Me-C:H Coatings in Motor Vehicles. Wear, 2001, 249, 302–309.

6. Stachowiak G.W., Batchelor A.W.: Engineering Tribology – Second Edition. Butterworth-Heinemann, 2001, 744.
7. Burakowski T., Marczak R.: Eksploatacyjna warstwa wierzchnia i jej badanie. *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 1995, 3(103), 327–337.
8. Kajdas Cz., Hiratsuka K.: Kataliza i tribokataliza. *Tribologia*, 2004, 2, 11–24.
9. Konchits V.V., Myszkina N.K.: Organic Deposits on Friction Surface and Their Role in Boundary Lubrication. Proc. of 13th International Colloquium on Tribology, Esslingen, 2002, 1259–1268.
10. Yang L., Neville A., Brown A., Ransom P., Morina A.: Friction Reduction Mechanisms in Boundary Lubricated W-doped DLC Coatings. *Tribology International*, 2014 (70), 26–33 (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X13003307>).
11. Matuszewska A., Gradkowski M.: Antiwear Action of Mineral Lubricants Modified by Conventional and Unconventional Additives. *Tribology Letters*, 2007, 2(27), 177–180.
12. Matuszewska A.: Tribologiczna ocena efektywności środków smarowych przeznaczonych do stalowych węzłów tarcia. Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2008, 171.
13. Mo J.L., Zhu M.H.: Tribological Investigation of WC/C Coating under Dry Sliding Conditions. *Wear*, 2011 (271), 1998–2005.
14. Jańczuk B., Zdziennicka A., Wójcik W.: Swobodna energia międzyfazowa. *Wiadomości Chemiczne*, 1995, 49, 5–6, 301–326.
15. Gradkowski M., Matuszewska A.: Olej smarowy do węzłów tarcia z powłoką niskotarciową WC/C. *Problemy Eksploatacji*, 2007, 4, 119–132.
16. Szczerek M., Tuszyński W.: Badania tribologiczne. *Zacieranie*. ITeE, Radom 2000, 142.

Summary

Wear and scuffing resistance of steel elements (100Cr6) coated with WC/C (a-C:H:W type) in lubricated frictional couple were investigated. Poli- α -olefin oil (PAO-8) containing 0,1–1,0% v/v AW or EP additive and 2% v/v different fatty acid esters was used as a lubricant. After tribological tests the structure of the external layer (inside and outside wear scars) was investigated. Results indicate that common commercial AW/EP additives added in small concentration (0,2%) improve antiwear efficiency of PAO-8. At this concentration the AW additive increased the wear resistance of WC/C-coated elements. Synergism between antiwear action of AW additive and fatty acid esters (used as ecological additive) also was observed. The obtained results represent guidelines on blending lubricants designed for WC/C coatings.