

Monika MAKOWSKA \*

## WPLYW TEMPERATURY NA SKŁAD CHEMICZNY WARSTW GRANICZNYCH POWSTAJĄCYCH Z UDZIAŁEM DODATKU SMARNEGO POCHODZENIA ROŚLINNEGO

### INFLUENCE OF ELEVATED TEMPERATURE ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF BOUNDARY LAYERS FORMING IN THE PRESENCE OF AN ANTIWEAR ADDITIVE OF VEGETABLE ORIGIN

#### Słowa kluczowe:

warstwa graniczna, dodatek przeciwwzyciowy, dodatek pochodzenia roślinnego, poli- $\alpha$ -olefiny, tribochemia, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

#### Key words:

boundary layer, antiwear additive, additive of vegetable origin, poly- $\alpha$ -olefins, tribochemistry, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

#### Streszczenie

Zbadano wpływ temperatury na skład chemiczny warstw granicznych powstających na powierzchni stali podczas tarcia z udziałem oleju poli- $\alpha$ -olefinowego

---

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

zawierającego dodatek przeciwzużyciowy pochodzenia roślinnego. Strukturę powstających warstw badano za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS). Stwierdzono, że wzrostowi temperatury podczas tarcia towarzyszy zwiększenie intensywności przemian tribochemicznych, przejawiające się wzrostem grubości warstwy produktów, odłożonych na roboczej powierzchni tarcia.

## WPROWADZENIE

Skład warstw granicznych roboczych powierzchni tarcia zmienia się w czasie trwania procesu, w zależności od jego parametrów. Szybkość zachodzących reakcji tribochemicznych w znacznej mierze zależy od warunków otoczenia, w tym m.in. od temperatury [L. 1–3]. Ciepło wydzielające się podczas tarcia powoduje wzrost temperatury w styku tarciovym (dotyczy to zarówno temperatury powierzchni, jak i temperatury środka smarowego). Podwyższona temperatura powoduje natomiast szereg przemian fizykochemicznych, wpływających na warunki tarcia [L. 4]. Może być ona przyczyną odparowania lub rozkładu oleju bazowego, przebiegu reakcji chemicznych z udziałem dodatków uszlachetniających bądź też interakcji środek smarowy–metal.

W warunkach wysokich temperatur wzrasta aktywność chemiczna materiałów i zwykle pogarszają się ich właściwości wytrzymałościowe. W otoczeniu powietrza lub tlenu następuje intensywne utlenianie powierzchni metali, co z kolei może korzystnie wpływać na przebieg tarcia i zużycia [L. 5]. Wzrost temperatury o 10°C w zakresie 40÷100°C efektywnie podwaja szybkość utleniania [L. 6]. Natomiast w warunkach próżni lub w otoczeniu gazów obojętnych wysokie temperatury wpływają negatywnie na procesy tribologiczne: ułatwiają odkształcenie plastyczne i oddziaływanie molekularne pomiędzy powierzchniami [L. 7]. Z tego względu badanie charakterystyki temperaturowej warstwy granicznej jest przydatne do oceny jej właściwości smarnych, określania warunków powstawania aktywnej chemicznie warstwy i warunków smarowania powierzchni tarcia, a także do wyboru właściwego środka smarowego oraz do badania i opracowywania nowych olejów smarowych i dodatków uszlachetniających [L. 8].

W pracy [L. 9] zbadano skład chemiczny warstw granicznych, powstających na powierzchni stali smarowanej podczas tarcia (węzeł kula–tarcza) w temperaturze otoczenia (20±2°C) modelową kompozycją oleju poli- $\alpha$ -olefinowego i ekologicznego dodatku przeciwzużyciowego pochodzenia roślinnego. Celem niniejszej pracy jest natomiast zbadanie wpływu temperatury na strukturę chemiczną produktów odłożonych na roboczej powierzchni tarcia, smarowanej taką kompozycją modelową.

## METODYKA BADAŃ

### Badania tribologiczne

Badania tribologiczne miały na celu przygotowanie próbek do badania składu chemicznego warstw granicznych, powstających na powierzchni stali podczas tarcia w podwyższonej temperaturze (100°C). Badania przeprowadzono za pomocą aparatu *T-11* (prod. ITeE – PIB, Radom) z węzłem tarcia typu kula–tarcza (odległość punktu styku od osi obrotu wynosiła ~10 mm). Do obracającej się tarczy ze stali ŁH15 (średnica ~25,4 mm, grubość ~6 mm, chropowatość 0,25 μm) była dociskana kula ze stali 52100 (0,3 μm; 63 HRC) o średnicy ~6,35 mm. Stosowano smarowanie zanurzeniowe (~2 cm<sup>3</sup> środka smarowego).

Jako środek smarowy w badaniach tribologicznych stosowano modelowe kompozycje na bazie oleju poli- $\alpha$ -olefinowego PAO-4 (prod. Rafineria Gdańska), zawierające 2,5% wag. dodatku uszlachetniającego pochodzenia roślinnego, oznaczonego symbolem DE. Niekonwencjonalny dodatek jest wieloskładnikową mieszaniną, w skład której wchodzi głównie nienasycone kwasy tłuszczowe (ok. 63%), estry wewnętrzne (ok. 18%) i nasycone kwasy karboksylowe (ok. 16%) [L. 10].

Badania tribologiczne prowadzono w następujących warunkach tarcia: obciążenie węzła tarcia 9,81 N, prędkość poślizgu 0,25 m/s, droga poślizgu 3000 m, temperatura 100°C±2%. Przed uruchomieniem aparatu *T-11* tarczę umieszczano w komorze węzła tarcia, wprowadzano środek smarowy, a następnie podwyższano jej temperaturę do wymaganej wartości i stabilizowano w ciągu ~15 min. Po przeprowadzeniu badań tribologicznych tarcze przemywano n-heksanem, suszono pod obniżonym ciśnieniem i do czasu badań XPS przechowywano nad żelem krzemionkowym.

### Badanie składu chemicznego warstw granicznych

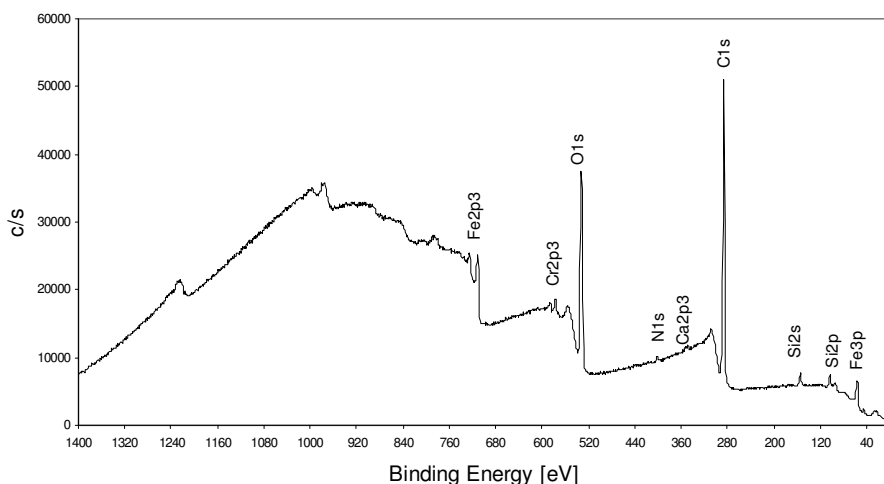
Strukturę chemiczną produktów odłożonych na roboczej powierzchni tarcia badano przy pomocy rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS). Widma fotoelektronów rejestrowano za pomocą spektrometru *PHI-5700/660* z obszaru tarczy o średnicy 400 μm (energia przejścia 23,5 eV, kąt padania 45°). Do analizy stosowano monochromatyczne źródło wzbudzenia Al K $\alpha$  (1486,6 eV, 250 W). W warunkach prowadzenia analizy średnia droga swobodna fotoelektronów wynosiła ok. 5÷20 Å.

Widma fotoelektronów (Fe2p, O1s, C1s) rejestrowano w zakresie energii wiązania 2÷1400 eV. Wybrane obszary roboczej powierzchni tarcia (2x2 mm) poddawano trawieniu przy użyciu jonów Ar<sup>+</sup> o energii 2 keV i 4 keV (natężenie prądu trawienia wynosiło ok. 500 nA). Podczas rejestracji widm XPS nie prowadzono trawienia. Łączny czas trawienia wynosił 10 min (5 min jonami

o energii 2 keV i 5 min jonami o energii 4 keV). Dane uzyskane na podstawie badań XPS wykorzystano do zidentyfikowania pierwiastków, ich otoczenia chemicznego oraz zawartości w głąb warstwy wierzchniej. Analiza ilościowa polegała na oznaczeniu składu elementarnego (stężenia atomowego) warstwy wierzchniej roboczej powierzchni tarczy przed trawieniem oraz po 1 min trawienia jonami o energii 2 keV, po 5 min trawienia jonami o energii 2 keV oraz po kolejnych 5 min trawienia jonami o energii 4 keV.

## WYNIKI BADAŃ

Elementy węzła tarcia (tarcze), smarowane podczas badań tribologicznych w temperaturze 100°C kompozycją PAO+DE, poddano badaniom XPS. Na **Rys. 1** przedstawiono widmo przeglądowe zarejestrowane w śladzie tarcia, a na **Rys. 2** – szczegółowe widma fotoelektronów węgla i tlenu, których sygnały dominowały w widmie przeglądowym, oraz żelaza (ze względu na skład położa).

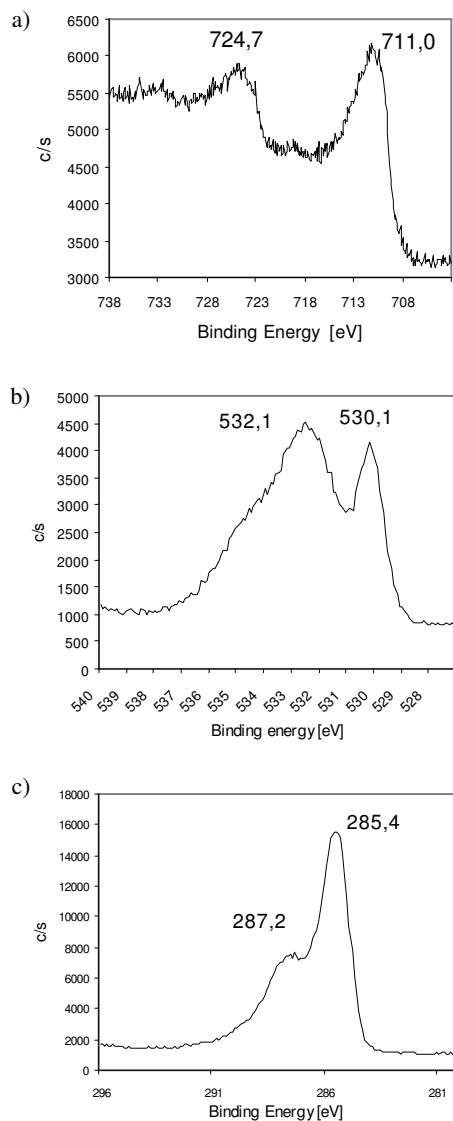


**Rys. 1. Przeglądowe widmo XPS produktów obecnych na roboczej powierzchni tarczy po tarcia w temperaturze 100°C z udziałem PAO+DE**

Fig. 1. XPS survey profile recorded on the sliding disk surface after friction at 100°C lubricated with PAO+DE

W wyniku przeprowadzonych badań XPS stwierdzono, że skład chemiczny warstwy granicznej powstającej na powierzchni stali po tarcia w temperaturze 100°C jest zbliżony do składu warstwy powstającej w temperaturze 20°C [L. 9]. Jedyne wyraźne różnice to dominacja złożonego sygnału ~532 eV nad sygnałem ~530 eV (pochodzącym od  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) w widmie fotoelektronów O1s (w temperaturze pokojowej dominował sygnał ~530 eV) oraz wzrost sygnału w zakresie 287÷288 eV w widmie fotoelektronów C1s i przesunięcie w kierunku

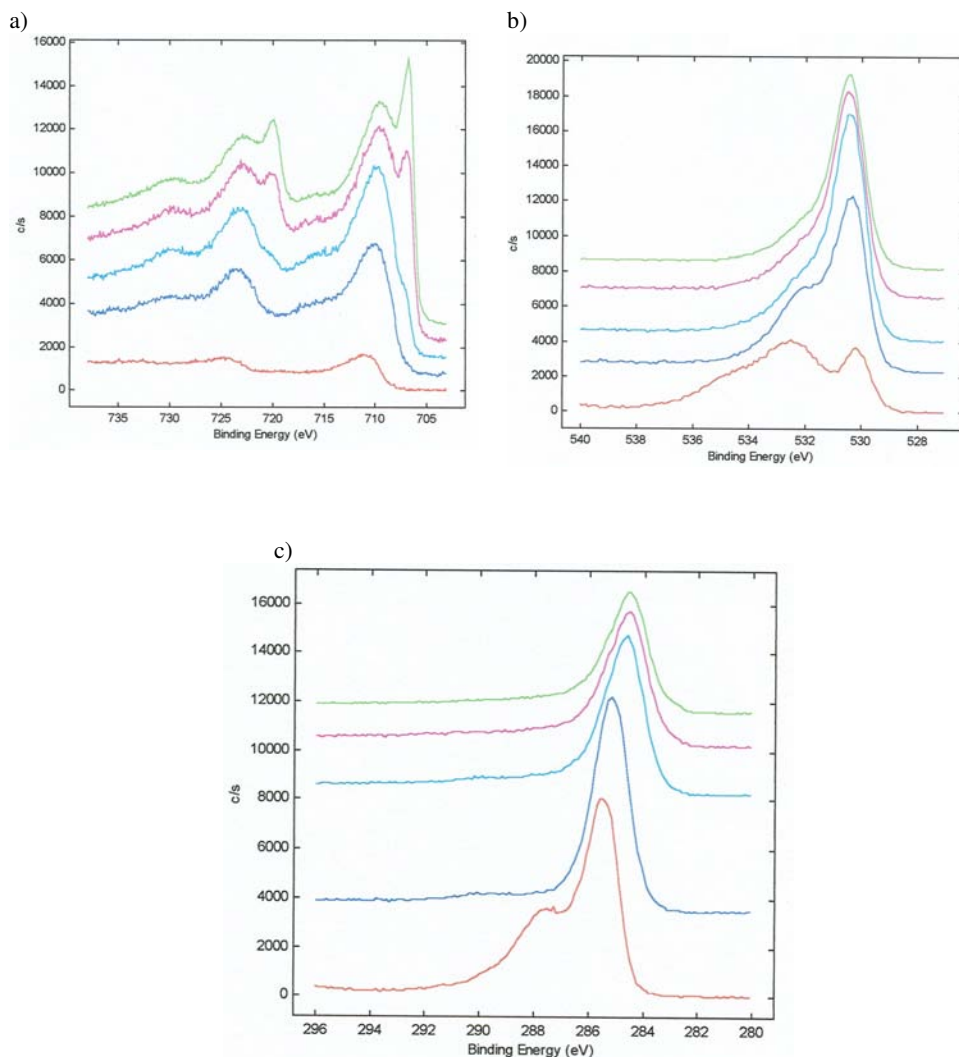
ku niższych energii (w temperaturze pokojowej 288,8 eV). Oznacza to wzrost udziału związków organicznych w warstwie wierzchniej roboczej powierzchni stali, najprawdopodobniej spowodowany wzrostem temperatury tarcia (100°C) [L. 11].



**Rys. 2. Widma XPS fotoelektronów Fe2p (a), O1s (b) i C1s (c), zarejestrowane na roboczej powierzchni tarczy po tarceniu w temperaturze 100°C z udziałem PAO+DE**

Fig. 2. XPS spectra of Fe2p (a), O1s (b) and C1s photoelectrons (c) recorded on the sliding disk surface after friction at 100°C lubricated with PAO+DE

W celu zidentyfikowania składu chemicznego w głąb warstwy wierzchniej, wybrane obszary roboczej powierzchni tarcia poddano trawieniu jonowemu. Na **Rys. 3** zestawiono wyniki analizy jakościowej w postaci widm fotoelektronów Fe2p, O1s i C1s, a w **Tab. 1** – wyniki względnej analizy ilościowej (stężenia atomowe poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład warstwy powierzchniowej).



**Rys. 3. Widma XPS fotoelektronów Fe 2p (a), O 1s (b) i C 1s (c) zarejestrowane podczas trawienia jonowego roboczej powierzchni tarczy po tarcia w temperaturze 100°C z udziałem PAO+DE**

Fig. 3. XPS spectra of Fe2p (a), O1s (b) and C1s photoelectrons (c) recorded during sputtering the sliding disk surface after friction at 100°C lubricated with PAO+DE

W widmach Fe2p (**Rys. 3a**) występują sygnały analogiczne, jak w przypadku widm zarejestrowanych na powierzchni tarczy smarowanej PAO+DE w temperaturze pokojowej [**L. 9**]. W miarę trawienia jonowego następuje spadek zawartości tlenku żelaza przy jednoczesnym wzroście zawartości żelaza (metalicznego). W kolejnych widmach fotoelektronów O1s (**Rys. 3b**) stopniowo, ale niezupełnie, zanika pasmo 532,5 eV na rzecz pasma ~530 eV, co oznacza, iż na roboczej powierzchni tarcia odkładają się związki organiczne, których zawartość maleje w głąb próbki. W zakresie fotoelektronów C1s widoczny jest całkowity zanik pasma 287,3 eV i przesunięcie pasma ~285,5 eV w kierunku niższych energii, charakterystycznych dla cyklicznych węglowodorów i związków kompleksowych.

**Tabela 1. Skład elementarny warstwy wierzchniej roboczej powierzchni tarczy po tarcu w temperaturze 100°C z udziałem PAO+DE**

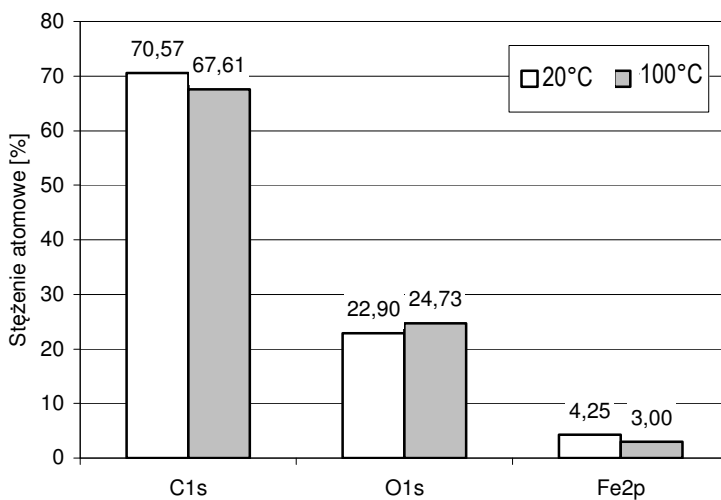
Table 1. Elemental composition of products layered on the sliding disk surface during friction at 100°C lubricated with PAO+DE

Pierwiastek	Stężenie atomowe [%]			
	przed trawieniem	po trawieniu jonowym		
		1 min	5 min	10 min
<b>C 1s</b>	<b>67,61</b>	<b>47,96</b>	<b>38,29</b>	<b>31,26</b>
N 1s	0,79	0,57	0,52	0,78
<b>O 1s</b>	<b>24,73</b>	<b>32,12</b>	<b>27,83</b>	<b>23,02</b>
Si 2p	2,67	1,58	1,25	0,00
Ca 2p	0,26	0,46	0,47	0,25
Cr 2p	0,93	1,74	2,86	3,54
<b>Fe 2p</b>	<b>3,00</b>	<b>15,57</b>	<b>28,79</b>	<b>41,16</b>

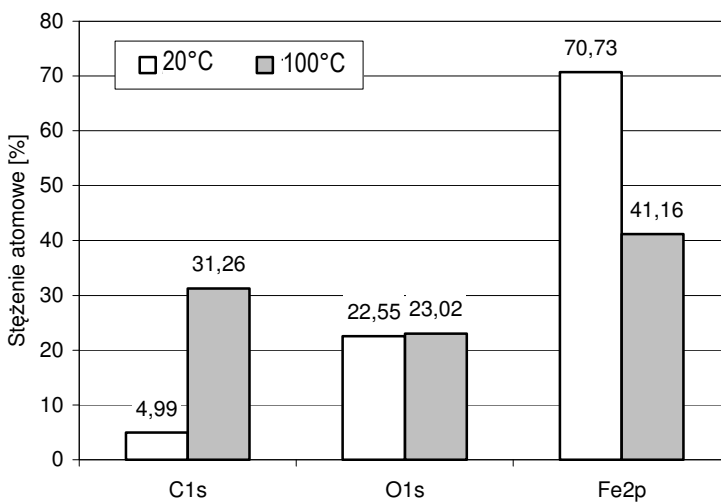
Skład ilościowy warstwy powierzchniowej wyraźnie zmienia się podczas analizy w głąb próbki (**Tab. 1**). Stopniowo wzrasta zawartość żelaza (do 41,2%), przy jednoczesnym stopniowym spadku zawartości węgla (z 67,6 do 31,3%). Nie stwierdzono korelacji zmian zawartości tlenu, co – w świetle przeprowadzonych badań XPS – związane jest z występowaniem tlenu w warstwie powierzchniowej zarówno w postaci tlenków żelaza, jak i związków organicznych (rodzaj i zawartość tych związków zmienia się wraz z głębokością trawienia – podobnie jak w przypadku badań tribologicznych przeprowadzonych w temperaturze 20°C).

W związku z tym, że po 10 min trawienia jonowego stwierdzono stosunkowo dużą zawartość węgla i tlenu, można wnioskować, że warstwa produktów przemian tribochemicznych jest znacznie grubsza niż w przypadku powierzchni stali, poddanej tarcu z udziałem kompozycji PAO+DE w temperaturze otoczenia, po tym samym czasie trawienia w analogicznych warunkach (**Rys. 4**).

a)



b)



**Rys. 4. Porównanie składu pierwiastkowego warstwy wierzchniej roboczej powierzchni tarczy po tarcii w temperaturze 20°C i 100°C z udziałem PAO+DE: a) przed trawieniem, b) po trawieniu**

Fig. 4. Comparison of elemental compositions of products layered on the sliding disk surface during friction at 20°C and 100°C lubricated with PAO+DE: a) before sputtering, b) after sputtering



Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w podwyższonej temperaturze (100°C) następuje wzrost szybkości przemian tribochemicznych przebiegających na powierzchni elementów tarcia, smarowanych olejem syntetycznym, uszlachetnionym dodatkiem przeciwzużyciowym pochodzenia roślinnego. Efektem tego jest wzrost grubości warstwy produktów tych przemian, odłożonych w obszarze styku tarcowego.

## PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż na początkowym etapie procesu tarcia, z udziałem zastosowanej kompozycji smarowej, przebiegają wielokierunkowe reakcje, które powodują fragmentację łańcucha węglowodorowego oraz powstawanie związków, które mogą oddziaływać z powierzchnią stali [L. 12]. Poza tym ekologiczny dodatek pochodzenia roślinnego zawiera w swoim składzie związki polarne (m.in. nasycone kwasy karboksylowe), które również mogą wchodzić w reakcje tribochemiczne. Pod wpływem tarcia oraz temperatury inicjowane są reakcje pomiędzy grupami funkcyjnymi tych związków a żelazem bądź też jego tlenkami lub wodoronadtlenkami [L. 11]. Część z tych związków jest związana z powierzchnią stali i nie daje się z niej usunąć poprzez wymywanie niepolarnym rozpuszczalnikiem. Wzrostowi temperatury podczas tarcia towarzyszy zwiększenie intensywności przemian tribochemicznych, przejawiające się wzrostem grubości warstwy produktów tych przemian odłożonych na roboczej powierzchni tarcia.

## LITERATURA

1. Sutter G., Ranc N.: Flash temperature measurement during dry friction process at high slipping speed. *Wear*, 2010, 268, 1237–1242.
2. Płaza S., Margielewski L., Celichowski G.: Wstęp do tribologii i tribochemia. Wyd. Uniwersytet Łódzki, 2005.
3. Nakayama K., Martin J.M.: Tribochemical reactions at and in the vicinity of sliding contact. *Wear*, 2006, 3–4 (261), 235–240.
4. Michael P.C., Rabinowicz E., Iwasa Y.: Thermal activation in boundary lubricated friction. *Wear*, 1996, 218–225.
5. Pearson S.R., Shipway P.H., Abere J.O., Hewitt R.A.A.: The effect of temperature on wear and friction of a high strength steel in fretting. *Wear*, 2013, 303, 622–631.
6. Hurley S., Cann P.M., Spikes H.A.: Lubrication and reflow properties of thermally aged greases. *Trib. Trans.*, 2000, 43, 1, 9–14.
7. Lawrowski Z.: *Tribologia. Tarcie, zużywanie, smarowanie*. PWN, Warszawa 1993.
8. Gao Z., Zhao Y., Li Y.: The research of temperature characteristic of the boundary lubricating film. *Proc. of 1<sup>st</sup> Asia Int. Conf. on Tribology, Beijing (China)*, 1998, 122–125.
9. Makowska M.: Badanie składu chemicznego warstw granicznych powstających z udziałem ekologicznego środka smarowego. *Tribologia*, 2013, 4, 85–94.

10. Makowska M., Siwiec E.: Przemiany chemiczne syntetycznego środka smarnego zawierającego ekologiczny dodatek przeciwzużyciowy zachodzące w warunkach tarcia. *Tribologia*, 2013, 2, 129–139.
11. Kajdas C., Makowska M., Grądkowski M.: Influence of temperature on the tribochemical reactions of hexadecane. *Lubrication Science*, 2003, 15-4, 329–340.
12. Makowska M., Kajdas C., Grądkowski M.: Mechanism of boundary film formation from n-hexadecane. *Lubrication Science*, 2004, 16, 101–110.

### Summary

**The effect of temperature on the chemical structure of boundary layers forming on steel surface during friction lubricated by poli- $\alpha$ -olefin oil containing antiwear additive of vegetable origin are investigated. The use of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to analyse the surface of contact region showed evidence of the formation products of tribochemical reactions. Based on the results obtained for elevated temperature and previous results relating to ambient temperature, it is seen that thickness of the surface layer is significantly influenced by evaluated temperature, which changes the intensity of the proceeding reactions.**