

Ewa PAWELEC*, Elżbieta SIWIEC*

ANALIZA POWIERZCHNI ŚLADÓW TARCIA PO TESTACH W OBECNOŚCI KOMPOZYCJI SMAROWYCH Z DODATKIEM ADHEZYJNYM

ANALYSIS OF WEAR SCAR SURFACES AFTER RUBBING TEST WITH LUBRICANTS CONTAINING ADHESION ADDITIVE

Słowa kluczowe:

dobatek adhezyjny, kompozycje olejowe, właściwości przeciwzużyciowe, warstwa wierzchnia, widmo IR

Key words:

adhesion additives, oil compositions, antiwear properties, surface layer, IR spectrum

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badania wpływu ekologicznego dodatku adhezyjnego rozpuszczonego w oleju mineralnym, roślinnym i oleju syntetycznym na zmianę składu warstwy wierzchniej śladu zużycia po testach tribologicznych prowa-

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

dzonych w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia w temperaturze 20°C i 100°C. Badanie struktury chemicznej warstw odłożonych na elementach węzła tarcia prowadzono za pomocą mikrospektrofotometru FTIR w oparciu o analizę struktury powstających związków. W śladach tarcia po testach prowadzonych w temperaturze 100°C dla kompozycji na bazie oleju naturalnego i syntetycznego stwierdzono występowanie silnych sygnałów charakterystycznych dla związków organicznych.

WPROWADZENIE

Wzrost wymuszeń eksploatacyjnych towarzyszących pracy nowoczesnych urządzeń technicznych i preferencje do stosowania ekologicznych środków smarowych sprawiają, że istnieje potrzeba poszukiwania nowych komponentów do ich wytwarzania. Oleje smarowe należą do powszechnie stosowanej grupy środków smarowych, a rozszerzany obszar ich aplikacji wymaga spełniania specyficznych właściwości, związanych między innymi z ich oddziaływaniem z materiałem węzła tarcia. Jest to szczególnie istotne w przypadku olejów stosowanych w warunkach zmiennych temperatur i prędkości obrotowych łożysk, gdzie o skuteczności ich działania decyduje również adhezja do współpracujących elementów węzła tarcia [L. 1–3]. Właściwości eksploatacyjne środków smarowych są kształtowane poprzez odpowiedni dobór komponentów, tj. bazy olejowej i dodatków uszlachetniających, wśród których można wymienić antytleniacze, dodatki smarne, przeciwkorozyjne, a także dodatki podwyższające adhezję środka smarowego do elementów węzła tarcia. Dobierając dodatek adhezyjny, należy uwzględnić jego wpływ na przebieg procesów tarcia i zużycia, gdyż mogą one powodować wzrost oporów tarcia i występowanie zjawiska tarcia skokowego [L. 4–6].

Wymagania ochrony środowiska sprawiają, że kształtowanie właściwości funkcjonalnych jest nierozdzielnie związane z poszukiwaniem ekologicznie bezpiecznych komponentów odgrywających kluczową rolę w przebiegu procesów tarcia i zużycia i zapewniających nietoksyczność produktu finalnego. Trwałość i niezawodność pracy systemów tribologicznych jest w głównej mierze wynikiem interakcji występującej pomiędzy składnikami środka smarowego i materiałem węzła tarcia [L. 7, 8]. Charakter tych oddziaływań zależy zarówno od zawartości aktywnych składników środka smarowego, jak i wymuszeń panujących w smarowanym układzie.

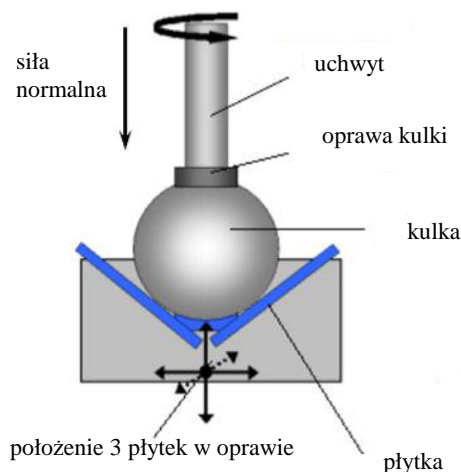
Celem pracy było zbadanie wpływu ekologicznie bezpiecznego dodatku adhezyjnego rozpuszczonego w powszechnie stosowanych olejach smarowych (syntetycznym, mineralnym i naturalnym) na zmianę składu warstwy wierzchniej śladu tarcia po testach tribologicznych prowadzonych w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia i zmiennej temperatury.

PRZEDMIOT I METODY BADAŃ

Do badania przygotowano kompozycje smarowe na bazie olejów: mineralnego (Fina), syntetycznego (Priolube) i naturalnego (Kujawski). Wszystkie kompozycje powstałe na bazie wybranych olejów zawierały ekologiczny dodatek adhezyjny w stężeniu 3% i 10% wag. Zgodnie z informacjami producenta (C.H. Erbslöh) dodatek jest wytworzony na bazie estrów syntetycznych (kompozycje z jego udziałem mają oznaczenie z literą Bio).

Testy tribologiczne przeprowadzono za pomocą reometru *MCR 102* (prod. Anton Paar) wyposażonego w przystawkę tribologiczną, w której trzy unieruchomione w uchwycie za pomocą sprężyn prostopadłościennie płytki dociskane były z odpowiednią siłą przez kulkę zamocowaną we wrzecionie, obracającym się z odpowiednią prędkością (**Rys. 1**). Przystawka tribologiczna umożliwia realizację badań w zakresie temperatur $-40\div 200^{\circ}\text{C}$. Kulki o średnicy ok. 12,7 mm oraz płytki o wymiarach $15 \times 5 \times 2$ mm wykonane były ze stali łożyskowej ŁH 15 ($R_a = 0,3 \mu\text{m}$; twardość 60–63 HRC). Podczas testów stosowano smarowanie zanurzeniowe. Badania tribologiczne przeprowadzono przy obciążeniu węzła tarcia 10 N, prędkości obrotowej 500 obr./min, w czasie 3600 s.

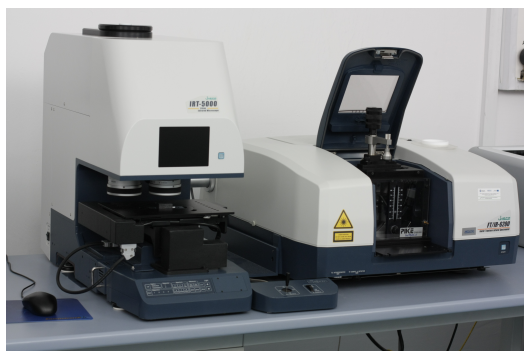
Przed uruchomieniem przystawki tribologicznej płytki umieszczano w uchwycie, dociskano sprężynami, wprowadzano środek smarowy (ok. 2 cm^3), podwyższano temperaturę do wymaganej wartości (20°C , 100°C) i stabilizowano przez 60 s. Po przeprowadzeniu testów elementy węzła tarcia demontowano, przemywano n-heksanem i suszono.



Rys. 1. Węzeł tarcia

Fig. 1. Tribosystem

Badania powierzchni śladów zużycia przeprowadzono z wykorzystaniem techniki mapowania za pomocą spektrofotometru *FT-IR 6200* firmy *Jasco* (Japonia). Badania prowadzono metodą mappingu [L. 9], która polega na rejestrowaniu odbić widm IR z ograniczonych obszarów ($50 \times 50 \mu\text{m}$) „krok po kroku” z całej badanej powierzchni. W pierwszym przybliżeniu uzyskuje się rozkład powierzchniowy sumarycznej absorbancji promieniowania IR. Każdemu pojedynczemu fragmentowi powierzchni przypisana jest charakterystyczna dla niego całkowita absorbancja oraz widmo IR. Zestawienie pojedynczych fragmentów analizowanej powierzchni daje mapę absorbancji. Otrzymaną mapę można poddać szczegółowej analizie poprzez np. prześledzenie różnic w widmach IR poszczególnych obszarów jednostkowych mapy czy projekcji trójwymiarowej, gdzie wartość absorbancji stanowi trzeci wymiar. Interpretację zarejestrowanych widm prowadzono w oparciu o tablice korelacyjne oraz inne dane literaturowe [L. 10–11].



Rys. 2. Mikrospektrofotometr *FT-IR 6200*

Fig. 2. Microspectrofotometer *FT-IR 6200*

WYNIKI BADAŃ

Przedmiotem badań były elementy testowe smarowane kompozycjami na bazie olejów: mineralnego, naturalnego i syntetycznego zawierające dodatek adhezyjny w stężeniu 3 i 10% wag., po testach tribologicznych przeprowadzonych z wykorzystaniem przystawki tribologicznej. Badaniom poddano ślady zużycia po testach prowadzonych w temperaturze 20°C i 10°C , w której inicjowane są procesy termochemiczne, a powstające w efekcie oddziaływań międzyfazowych produkty odkładają się w strefie tarcia.

Efektem oddziaływań zachodzących pomiędzy środkiem smarowym i materiałem wężła tarcia są zmiany zaobserwowane zarówno w geometrii śladu zużycia (Tab. 1), jak i na powierzchni tarcia.

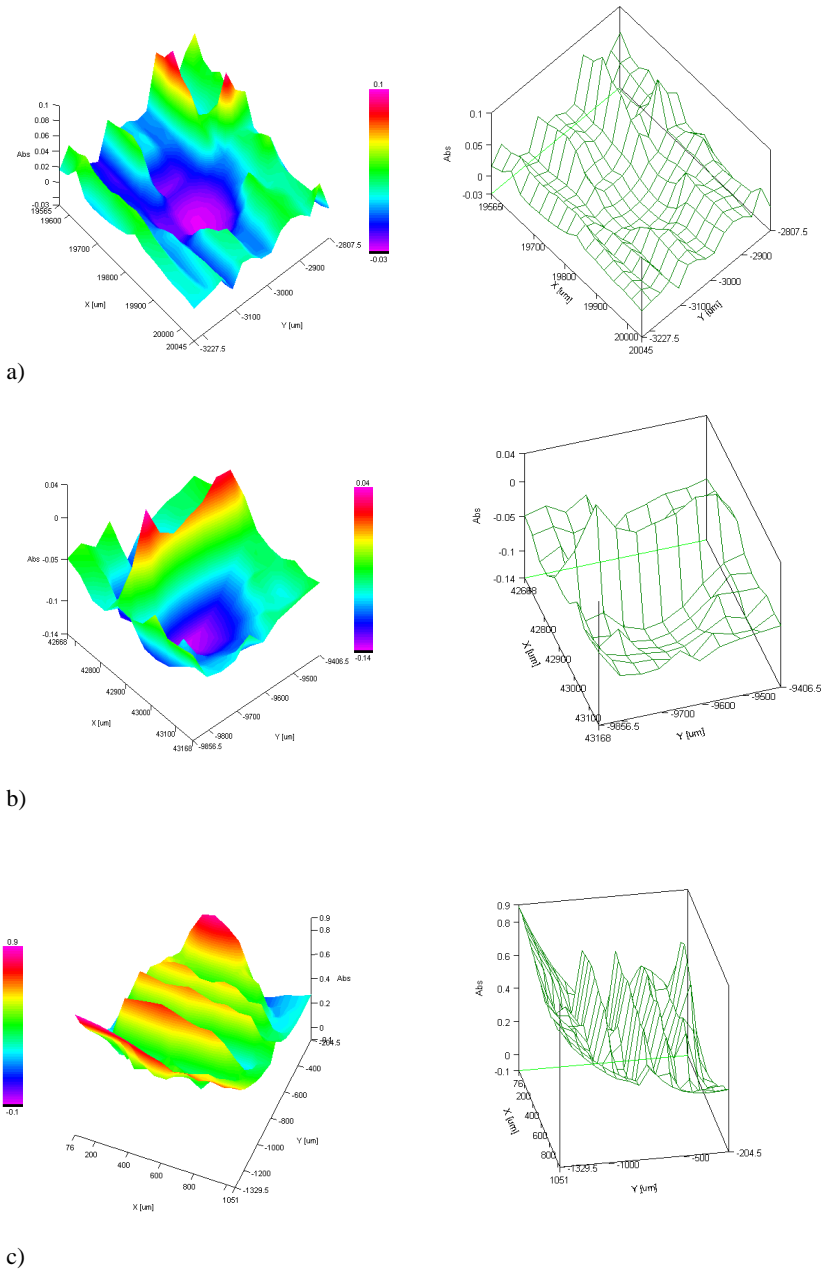
Tabela 1. Średnice śladu zużycia węzła tarcia dla kompozycji olejowych po testach w temp. 20°C i 100°C

Table 1. The diameters of the friction wear scar for the composition of oil after tests at the temperature 20°C and 100°C

Rodzaj kompozycji	Średnica śladu zużycia [mm]	
	temp. 20°C	temp. 100°C
mineralny	0,55	0,58
mineralny +3bio	0,55	0,59
mineralny +10bio	0,52	0,56
naturalny	0,49	0,42
naturalny+3bio	0,48	0,38
naturalny+10bio	0,46	0,31
syntetyczny	0,52	0,45
syntetyczny+3bio	0,52	0,42
syntetyczny+10bio	0,50	0,36

Z przedstawionych danych wynika, że w przypadku kompozycji na bazie oleju mineralnego ze wzrostem temperatury następuje wzrost średnicy śladu zużycia. Natomiast w przypadku kompozycji na bazie oleju naturalnego i oleju syntetycznego ze wzrostem stężenia dodatku adhezyjnego i temperatury następuje redukcja śladu zużycia. Najskuteczniej węzeł tarcia zabezpieczają kompozycje na bazie oleju naturalnego i oleju syntetycznego zawierające 10% wag dodatku Bio.

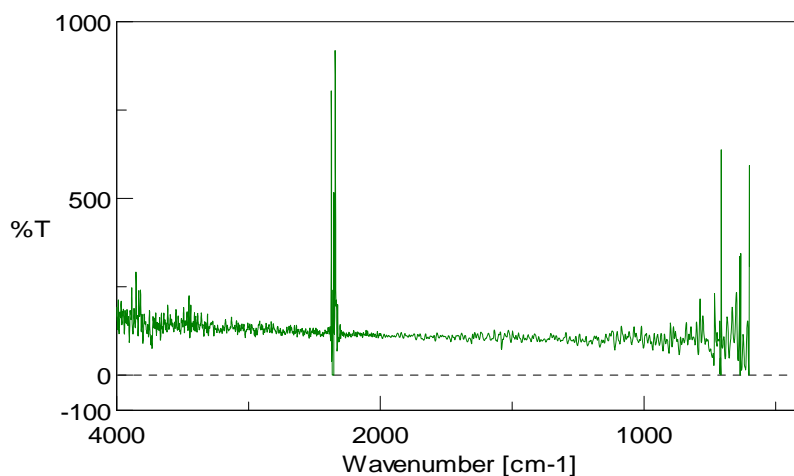
Ze względu na zróżnicowaną skuteczność przeciwwużyciową kompozycji olejowych przeprowadzono badania pozwalające na ocenę, czy w warunkach podwyższonej temperatury z udziałem dodatku adhezyjnego tworzą się warstwy graniczne zabezpieczające węzeł tarcia przed zużyciem. W tym celu elementy węzła tarcia, po dokładnym wymyciu w n-heksanie i osuszeniu, poddano analizie za pomocą mikrospektrofotometrii w podczerwieni. W śladach tarcia, po testach prowadzonych w temperaturze 20°C, rejestrowano rozkład powierzchniowy sumarycznej absorpcji promieniowania IR w postaci map (**Rys. 3**).



Rys. 3. Mapy całkowitej absorpcji promieniowania IR oraz projekcji powierzchniowej węzła tarcia po teście tribologicznym w temp. 20°C z udziałem olejów z dodatkiem Bio: a) syntetycznego, b) naturalnego, c) mineralnego

Fig. 3. Maps of the total absorption of IR and the projection surface tribosystem after tribological test in 20°C with oils with Bio additive: a) synthetic, b) natural, c) mineral

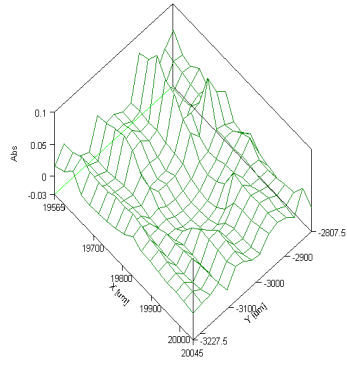
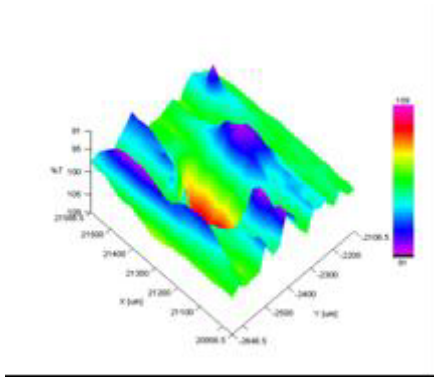
W celu stwierdzenia, czy w obszarach o zróżnicowanej absorpcji znajdują się związki będące efektem trwałych oddziaływań międzyfazowych zachodzących pomiędzy kompozycją smarową a materiałem węzła tarcia wykonano widma IR z powierzchni śladu tarcia w obecności zmodyfikowanych dodatkiem adhezyjnym kompozycji olejowych. Uzyskane widma wykazały, że na wielkość absorpcji ma wpływ jedynie topografia powierzchni, a zaobserwowane różnice są wynikiem rozproszenia promieniowania na nierównościach śladu tarcia, a nie tworząca się podczas tarcia warstwa graniczna. Przykładowe widmo zarejestrowane na powierzchni śladu tarcia po teście w temperaturze 20°C z udziałem kompozycji na bazie oleju mineralnego i dodatku adhezyjnego Bio przedstawiono na **Rys. 4**.



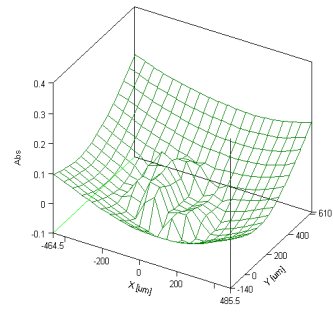
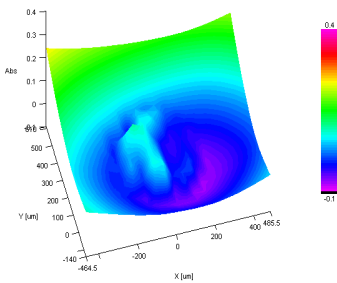
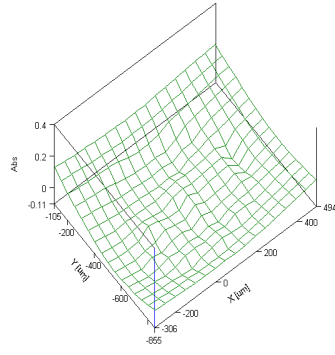
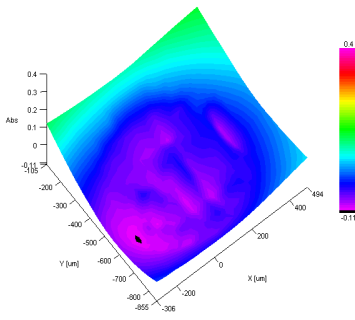
Rys. 4. Widmo IR z powierzchni śladu zużycia węzła tarcia po teście tribologicznym z udziałem kompozycji na bazie oleju mineralnego z dodatkiem Bio

Fig. 4. IR spectra of the surface wear scar after the tribological tests with mineral oil compositions with additive Bio

Zarejestrowano również rozkład powierzchniowy sumarycznej absorpcji promieniowania ze śladów tarcia po testach prowadzonych w podwyższonej temperaturze, w której mogą być inicjowane procesy termochemiczne prowadzące do powstawania produktów odkładających się w obszarze styku tarciowego [L. 12–14]. Na **Rys. 5** przedstawiono mapy całkowitej absorpcji promieniowania IR oraz ich projekcje powierzchniowe węzłów tarcia smarowanych kompozycjami z dodatkiem Bio po testach tribologicznych w temperaturze 100°C.



a)

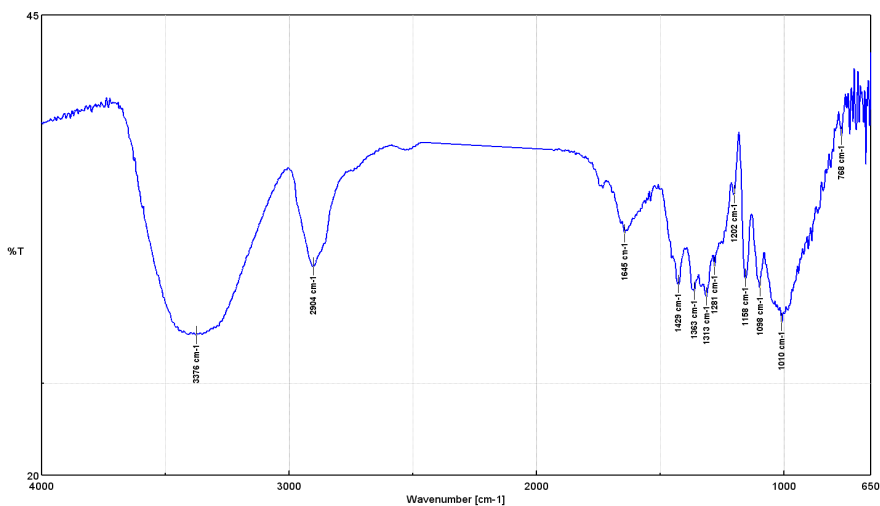


c)

Rys. 5. Mapy całkowitej absorpcji promieniowania IR oraz projekcji powierzchniowej węzła tarcia po teście tribologicznym w temp. 100°C z udziałem olejów z dodatkiem Bio: a) syntetycznego, b) naturalnego, c) mineralnego

Fig. 5. Maps of the total absorption of IR and the projection surface tribosystem after tribological test in 100°C with oils with Bio additive: a) synthetic, b) natural, c) mineral

Stwierdzono, że jedynie na powierzchni śladu tarcia po testach w temperaturze 100°C w obecności kompozycji na bazie oleju naturalnego i oleju syntetycznego z dodatkiem 10% wag. dodatku Bio występuje widmo świadczące o obecności związków organicznych w warstwie wierzchniej [L. 13, 14]. Przykładowe widmo IR z powierzchni śladu zużycia wężła tarcia po teście z udziałem kompozycji na bazie oleju naturalnego z dodatkiem Bio przedstawiono na Rys. 6.



Rys. 6. Widmo IR z powierzchni śladu zużycia wężła tarcia po teście tribologicznym z udziałem kompozycji na bazie oleju naturalnego z dodatkiem Bio

Fig. 6. IR spectra of the surface wear scar after the tribological tests with natural oil compositions with additive Bio

W zarejestrowanym widmie (Rys. 6) pasmo przy ok. 3400 cm^{-1} przypisano grupie $-\text{OH}$ biorącej udział w tworzeniu międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Pasma przy ok. 2900 cm^{-1} powstało najprawdopodobniej w wyniku nałożenia się pasm charakterystycznych dla drgań symetrycznych i asymetrycznych grupy metylowej i metynelowej ($-\text{C}-\text{H}_3$, $-\text{C}-\text{H}_2-$). Pasma przy 1645 cm^{-1} i towarzyszące mu pasmo przy ok. 1430 cm^{-1} najprawdopodobniej należy przypisać drganiom rozciągającym grupy $-\text{COO}^-$, a pasmo 1363 cm^{-1} – drganiom deformacyjnym $-\text{C}-\text{H}$ w $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. Zakres spektralny 1300–800 cm^{-1} jest charakterystyczny dla drgań szkieletowych $-\text{C}-\text{C}-$ (1202 cm^{-1}), drgań rozciągających $-\text{C}-\text{O}-$ w estrach lub kwasach (1158 cm^{-1}) oraz deformacyjnych $-\text{OH}$ (1010 cm^{-1}).

PODSUMOWANIE

1. Analiza warstw wierzchnich roboczych elementów wężła tarcia po testach w temperaturze 20°C wykonana za pomocą mikrospektroskopii w podczerwieni nie wykazała obecności związków organicznych, niezależnie od zastosowanego oleju.
2. W śladach tarcia zarejestrowanych z powierzchni po teście, w obecności kompozycji na bazie oleju syntetycznego i oleju naturalnego z dodatkiem Bio, stwierdzono, że powstające związki gromadzą się na obrzeżach śladu, jak również w jego środku.
3. Na powierzchni śladu zużycia po testach w temperaturze 100°C w obecności kompozycji smarowych na bazie oleju naturalnego i syntetycznego stwierdzono występowanie sygnałów charakterystycznych dla związków organicznych, co może świadczyć o powstawaniu produktów tlenoorganicznych zmniejszających zużycie smarowanego wężła tarcia.
4. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że spektrofotometria FTIR jest skuteczną metodą oceny zmiany składu warstw granicznych tworzących się na powierzchni tarcia.

LITERATURA

1. Menchen P.: Środki smarowe w maszynach przemysłu spożywczego. Inżynieria i Aparatura Przemysłu Spożywczego, 2007, 1, 89–90.
2. Holderich W.F. et al.: Development of new environmentally acceptable lubricants and pressure media. Proc. of 13th Int. Coll. Tribology, Esslingen (Germany), 2002, 1759–1764.
3. Beran E.: Effect of chemical structure on biodegradability of polyester and polyalkylene glycol base oils. Proc. of 14th Int. Coll. Tribology, Esslingen (Germany), 2004, 743–749.
4. Kusiak C.: Adhezja metali i tarcie ślizgowe. Tribologia 2/2007, 391–398.
5. Pawelec E., Drabik J.: Wpływ dodatków adhezyjnych na charakterystyki tribologiczne wysokotemperaturowego smaru plastycznego, cz. II, Tribologia 5/2008, s. 145–153.
6. Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej. WNT, Warszawa 2000.
7. Neyman A.: Ekologiczne aspekty smarowania. Tribologia nr 2/2002, 489–504.
8. Beran E.: Biodegradowalność jako nowe kryterium w ocenie jakości olejów smarowych. Przemysł Chemiczny, 2005, 5(84), 320–328.
9. Zieliński W., Rajcy A. (red.): Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych, WNT, Warszawa 1995.
10. Kazicyna L.A., Kuptelska N.B.: Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych. PWN, Warszawa 1976.
11. Silverstein R., Bassler G.C.: Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych. PWN, Warszawa 1970.

12. Płaza St.: Fizykochemia procesów tribologicznych. Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 1997.
13. Martin J.M., Grossiord C., Le Mogne T., Igarashi J.: Transfer films and friction under boundary lubrication. *Wear*, 2000, 245, 107–115.
14. Kajdas C.: Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. *Trib. Intern.*, 2005, 38, 337–353.

Summary

The paper presents the results of the environmental impact study of an adhesive additive, dissolved in the mineral, vegetable, and synthetic oils, on the change of the composition of the surface layer of the wear scar after the tribological tests under constant load at the temperature 20°C and 100°C.

The investigation of the chemical structure of the layers deposited on elements of the friction was performed using a micro-spectrophotometer FTIR, based on the analysis of the structure of formed compounds. For compositions based on natural and synthetic oil, in the wear scars of the rubbing test at a temperature of 100°C, the strong signals characteristic for organic compounds were found.