

STANISŁAW PŁAZA • LESZEK MARGIELEWSKI • GRZEGORZ CELICHOWSKI

Wstęp do tribologii i tribochemia



WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU ŁÓDZKIEGO • ŁÓDŹ 2005

REDAKCJA NAUKOWO-DYDAKTYCZNA
„FOLIA CHIMICA”

Henryk Piekarski, Małgorzata Józwiak

RECENZENT

Andrzej Kulczyński

REDAKTOR WYDAWNICTWA UŁ

Hanna Wróblewska

PROJEKT OKŁADKI

Barbara Grzejszczak

Ilustracja na okładce przedstawia topografię warstwy modyfikowanej aminokrzemionki zarejestrowaną za pomocą mikroskopu atomowych sił przez G. Celichowskiego i K. Chrobaka

Książka częściowo sponsorowana przez ZRP ORLEN w Płocku



© Copyright by Stanisław Płaza, Leszek Margielewski, Grzegorz Celichowski, 2005

Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego
2005

Wydanie I. Nakład 500 + 40 egz.
Ark. druk. 26,25. Papier kl. III, 80 g, 70×100
Zam. 138/3768/2005. Cena zł 26,–

Drukarnia Uniwersytetu Łódzkiego
90-236 Łódź, ul. Pomorska 143

ISBN 83-7171-909-4

OD AUTORÓW

Od końca lat sześćdziesiątych obserwuje się okres intensywnych badań nad tarciami i zużyciem materiałów oraz sposobami ich zapobiegania, z których najpowszechniejsze stało się smarowanie powierzchni.

Na początku lat dziewięćdziesiątych, dzięki włączeniu się do tych badań fizyków posługujących się najnowszymi metodami analizy powierzchni ciał stałych na poziomie atomowym, nauka zajmująca się tymi badaniami uzyskała znaczący impuls, a wyniki prac naukowych – zupełnie nową jakość i znaczenie.

Książka niniejsza została napisana na podstawie książki S. Płazy *Fizykochemia procesów tribologicznych* wydanej w 1997 r. Obecna jest obszerniejsza – zawiera nowe rozdziały: *Wstęp do tribologii*, *Nanotribologia* i *Materiały tribologiczne*. Mamy nadzieję, że ta książka będzie zawierać mniej błędów i niedociągnięć. Część pierwsza – *Wstęp do tribologii* zawiera podstawową wiedzę o tarcu, zużyciu i adhezji powierzchni ciała stałego, a rozdział: *Nanotribologia* – podstawowe informacje o procesach tribologicznych przebiegających w bardzo małej skali. Dalej zostały omówione zjawiska fizyczne i fizykochemiczne występujące w strefie tarcia, podstawowe informacje o materiałach konstrukcyjnych i środkach smarowych i o ich rodzajach, o olejach syntetycznych oraz dodatkach uszlachetniających środki smarowe. Zakres prezentowanych w tych częściach zagadnień jest ograniczony, jednak zdaniem autorów wystarczający do wyjaśnienia złożonych zjawisk występujących w procesie tarcia. I wreszcie ostatnie rozdziały omawiają reakcje tribochemiczne głównych dodatków uszlachetniających środki smarowe oraz zagadnienia tribochemiczne występujące w procesach tarcia z udziałem materiałów ceramicznych.

Niestety, ze względu na mnogość dostępnych i świeżo ukazujących się publikacji z tej dziedziny nie mogliśmy przedstawić problemu tribochemii w sposób kompletny. Niemniej materiał niniejszej książki może być wprowadzeniem ułatwiającym zrozumienie tribochemii procesu tarcia.

Winni jesteśmy też, już na wstępie, wyjaśnienie, że ze względu na wielkie trudności w analizie wyników badań spowodowane niezwykle małą przestrzenią, w której przebiegają reakcje tribochemiczne, mnogością parametrów wpływających na ich przebieg i nakładających się niestety na to niedoskonałości metod badawczych i metod analizy powierzchni, niewiele mechanizmów reakcji jest dostatecznie i jednoznacznie potwierdzonych wynikami badań. Stąd przedstawiane mechanizmy działania dodatków uszlachetniających należy traktować

niekiedy bardziej jako hipotezy niż niepodważalne i potwierdzone badaniami sposoby ich działania. Trzeba stwierdzić, że hipotezy są równie cenne, jak i potwierdzone eksperymentem wyniki badań mechanizmów reakcji tribochemicznych, a przekazane informacje mogą ukazać nowe horyzonty. Szersze omówienie prezentowanych w książce wyników badań nad dodatkami siarkowymi miało na celu pokazanie historycznego rozwoju tych badań.

Oddając do druku tę książkę, chcielibyśmy wyrazić podziękowanie i wdzięczność profesorom: C. Kajdasowi, Z. Rymuzie, M. Wiśniewskiemu, A. Łopusińskiemu, W. Zwierzyckiemu, S. Nosalowi i S. Leśniakowi; dyrektorowi naukowemu CNRS S. Partyce, doktorom habilitowanym: L. Starczewskiemu i D. Oziminie oraz doktorom: J. Grobelnemu, I. Piwońskiemu, M. Chmurze, E. Małeckiej i A. Zajezierskiej, a także mgr inż. E. Korczak i mgr B. Strombek za cenne dyskusje i rady naukowe oraz za pomoc w przygotowaniach do druku tej książki.

S. Płaza wyraża szczególną wdzięczność mgr. inż. A. Szakowskiemu za zainteresowanie go tribologią ponad 30 lat temu.

*Stanisław Płaza
Leszek Margielewski
Grzegorz Celichowski*

WSTĘP

Tarcie jest zjawiskiem powszechnie występującym w przyrodzie i technice, przeciwdziała ono wzajemnemu przemieszczaniu się atomów, cząsteczek i ciał przylegających do siebie powierzchniami, między którymi występuje wzajemne oddziaływanie. W tarcie zachodzi rozpraszanie energii. Tarcie jest zjawiskiem nierozzerwalnie związanym z pracą maszyn i urządzeń, zaś zjawiska związane z tarcie są nieodwracalne. Pokonywanie oporów tarcia wymaga w skali globu bardzo dużego zużycia energii. **Naukę zajmującą się tarcie i procesami towarzyszącymi tarcie nazywa się tribologią.**

Do bardzo ważnych zjawisk towarzyszących tarcie, mających duże znaczenie techniczne, zaliczane jest zużycie powierzchni materiałów uczestniczących w tarcie, ich smarowanie oraz zużycie energii na pokonanie oporów tarcia.

Rozwój nauki i techniki prowadzi do stosowania z jednej strony coraz bardziej obciążonych, a z drugiej strony bardzo nisko obciążonych i o coraz większych prędkościach ruchu par trących w pojazdach, maszynach i urządzeniach mechanicznych. Tempo tego rozwoju jest zależne bardzo między innymi od trwałości i niezawodności działania węzłów tarcia. Obecne działania zmierzają do całkowitego wyeliminowania lub zminimalizowania zużycia par tribologicznych, co jest szczególnie istotne np. w styku głowicy z powierzchnią twardego dysku, urządzeń precyzyjnych lub węzłów tarcia w robotach.

Tribologia zajmuje się poszukiwaniem ograniczenia skutków działania tarcia, a co za tym idzie – ograniczenia zużycia energii i powierzchni współpracujących ze sobą elementów maszyn i urządzeń mechanicznych. Istotną rolę w osiągnięciu tego celu odgrywają warstwy wierzchnie ruchomych elementów maszyn i urządzeń. Rola procesów fizykochemicznych i chemicznych w formowaniu tych warstw ma olbrzymie znaczenie praktyczne. Bez odpowiedniej warstwy powierzchniowej żaden mechaniczny system z ruchomymi częściami nie mógłby długo pracować. Warstwy powierzchniowe powstają w procesie tarcia w wyniku procesów fizycznych i reakcji chemicznych zwanych tribochemicznymi, przebiegających głównie między dodatkami uszlachetniającymi środki smarowe z powierzchniami tarcia. Szybkość i kierunek reakcji chemicznych tam zachodzących jest zależny od warunków pracy węzła tarcia. Utworzona powierzchniowa warstwa reakcyjna zmienia warunki pracy pary trącej, a te z kolei wpływają na dalsze reakcje tribochemiczne. Jak widać, jest to system

samoregulujący się i zmiany są wymuszane wzajemnie zarówno przez zjawiska tribologiczne, jak i reakcje tribochemiczne.

Odpowiednio użytkowane tribologiczne warstwy powierzchniowe pozwalają – w wyniku wytworzenia optymalnych eksploatacyjnych warstw wierzchnich – na znaczne obniżenie tarcia i przedłużenie trwałości eksploatacyjnej narzędzi, części maszyn i urządzeń. Ze względu na rozmiary tej książki, ograniczając z konieczności zakres rozważań, we *Wstępie do tribologii* podano jedynie niezbędne definicje i pojęcia z zakresu tribologii. Wiedzę o tarcu, zużyciu i materiałach tribologicznych w szerszym zakresie można znaleźć w podręcznikach i monografiach [1–8].

WSTĘP DO TRIBOLOGII

podzielić na dwie zasadnicze grupy: wewnętrzne – powstające wewnątrz jednego ciała, w którym przemieszczają się względem siebie atomy, grupy atomów, cząsteczki chemiczne itp., i zewnętrzne – powstające przy powierzchniowym styku ciała stałego z innym ciałem stałym lub płynem (cieczą albo gazem).

Tarcie wewnętrzne w gazach jest niewielkie; ze względu na dużą odległość między cząsteczkami rośnie w cieczy, a największe wartości występują w ciałach stałych, co jest zrozumiałe, biorąc pod uwagę wzrost sił spójności między atomami czy cząsteczkami w tych stanach skupienia.

Tarcie płynne występuje wówczas, gdy stałe powierzchnie tarcia są w ruchu i są rozdzielone warstwą ciekłego środka smarowego. Opory ruchu są wtedy zależne od tarcia wewnętrznego cieczy, którego miarą jest lepkość. Tarcie wewnętrzne w ciele stałym występuje przy smarowaniu stałymi środkami smarowymi posiadającymi budowę warstwową, jak np. grafit. Natomiast w przypadku tarcia zewnętrznego (suchego fizycznego i technicznego) ciała stykają się za pośrednictwem wierzchołków nierówności powierzchni; występują tu znaczne opory tarcia przejawiające się oporem względem przemieszczania się ciał, np. w styku tarciovym ruchomych elementów maszyn.

1.1.1. Tarcie suche

Tarcie suche fizyczne występuje wówczas, kiedy w procesie tarcia dochodzi do styku (kontaktu) czystych powierzchni ciał stałych; natomiast w przypadku tarcia suchego technicznego, na powierzchniach występują zaadsorbowane cząsteczki gazów z powietrza atmosferycznego oraz produkty ich reakcji ze składnikami powierzchni tarcia, tj. azot, tlen, woda, a także tlenki, wodorotlenki i inne związki. W kontakcie suchym większość energii mechanicznej (od 80 do 95%) jest rozpraszana jako ciepło, reszta jest zużywana na tworzenie i migrację defektów, pękanie i zwiększone elektryzowanie powierzchni, ścieranie materiałów, deformację plastyczną, emisję fotonów, elektronów, jonów i cząsteczek obojętnych, wibrację sieci i inne efekty.

Tarcie suche, oprócz zastosowań, w których jest pożądane – np. w przekładniach ciernych, hamulcach, przy styku kół z podłożem poruszającego się pojazdu – jest bardzo niekorzystne. W praktyce eksploatacyjnej przy obu rodzajach tarcia suchego mogą wystąpić bardzo duże opory tarcia i zużycie, co bardzo często prowadzi do uszkodzenia węzła tarcia.

Na rzeczywistych trących powierzchniach styku występuje mechaniczny opór ruchu spowodowany zaczepianiem o siebie nierówności powierzchni oraz opór spowodowany szczepieniem adhezyjnym. Przyczyną występowania siły tarcia są zjawiska fizyczne i chemiczne. Są one współzależne, a odpowiednie siły tarcia nie są prostą ich sumą. Ich rola w tarcu i występujące współ-

zależności nie zostały jeszcze całkowicie wyjaśnione. Tarcie obserwowane w skali mikroskopowej w czasie i w przestrzeni jest procesem losowym, bowiem składają się na nie różnorodne zjawiska, których występowanie i intensywność w różnych miejscach powierzchni styku zależą od wielkości losowych, np. rozkładu nierówności – topografii powierzchni. Do zjawisk, których udział w rozpraszaniu energii w tarcie jest dominujący, należą: histereza sprężysta, odkształcenie (deformacja) plastyczne i adhezja; ich występowanie może być jednocześnie.

Opór tarcia wyraża zwykle siła tarcia lub współczynnik tarcia. Siłę tarcia T określa wzór Amontonsa-Coulomba:

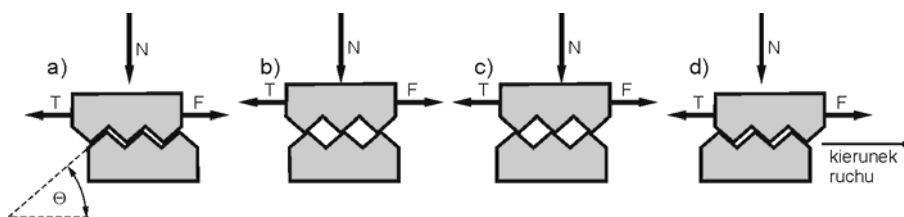
$$T = \mu \cdot N \quad (1)$$

gdzie:

μ – wielkość bezwymiarowa zwana współczynnikiem tarcia,

N – obciążenie lub siła normalna.

Wzór (1) jest powszechnie używany w obliczeniach technicznych, pomimo że nie uwzględnia wielu zjawisk towarzyszących tarcie. Amontons, Coulomb i inni dawni uczeni badający tarcie zaproponowali, by jako przyczynę występowania tarcia traktować mechaniczne współoddziaływanie nierówności powierzchni ślizgowego styku tarciowego. Aby wystąpił ruch, musi być przyłożona siła (F) równa sile tarcia, wykonana jest praca na wzniesienie nierówności po pochyłości drugiej nierówności w stadiach a) i b) (rys. 2). Wtedy współczynnik tarcia $\mu = \operatorname{tg}\Theta$. Większość energii potencjalnej zmagazynowanej w tej pierwszej fazie ruchu jest odzyskiwana w czasie ruchu w stadiach c) i d). Tylko mała ilość energii tarcia jest rozpraszana. Tarcie jest procesem rozpraszania energii; teoria tarcia dotyczy rozważań nad mechanizmami rozpraszania energii.



Rys. 2. Schemat tarcia ślizgowego według modelu Coulomba; strzałki wskazują kierunek działania sił

Spostrzeżenia L. da Vinci i G. Amontonsa dały podstawę do sformułowania praw tarcia:

- siła tarcia jest wprost proporcjonalna do przyłożonego obciążenia;
- siła tarcia jest niezależna od powierzchni styku.

Oba prawa tarcia są słuszne dla większości przypadków ślizgowego tarcia suchego i powierzchni smarowanych.

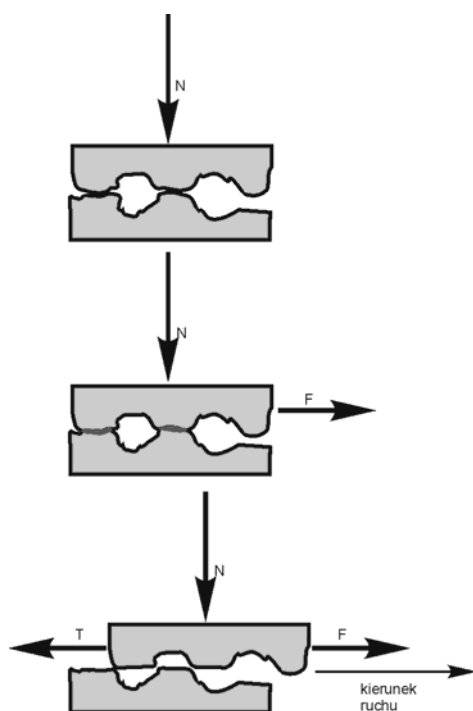
Coulomb stwierdził, że siła tarcia ma dwie składowe; pierwsza jest zależna od obciążenia, a druga, zwykle o mniejszej wartości – zależna od adhezji dwóch powierzchni tarcia. Składowa adhezyjna odgrywa bardzo dużą rolę w tarceniu w nanoskali.

Opierając się na wcześniejszych ustaleniach L. da Vinci, G. Amontonsa i późniejszych C. Coulomba, **tarcie można opisać przyjmowanymi w chwili obecnej trzema prawami:**

- 1) siła tarcia jest niezależna od powierzchni styku,
- 2) siła tarcia jest proporcjonalna do siły nacisku i jest ona większa dla tarcia statycznego niż dla tarcia kinetycznego,
- 3) siła tarcia jest niezależna od prędkości.

Szersze omówienie teorii tarcia można znaleźć w pozycji literaturowej [2]. Tarcie jest głównie spowodowane występowaniem adhezji i odkształcenia ciał stałych styku tarcowego.

Rozpatrzmy teraz styk tarcowy przedstawiony na rys. 3. Dwie powierzchnie są dociskane do siebie z obciążeniem N . Ulegają one odkształceniu, aż do momentu, kiedy powierzchnia styku A jest wystarczająca do podtrzymania obciążenia bez dalszego odkształcenia.



Rys. 3. Tworzenie i niszczenie przez ścinanie połączenia adhezyjnego w styku tarcowym. Strzałki wskazują kierunek działania sił

Powierzchnia styku jest zależna od twardości ciała stałego (H) wg wzoru:

$$A = \frac{N}{H} \quad (2)$$

Aby przesunąć powierzchnie względem siebie, musi być użyta siła F przewyższająca wytrzymałość na ścinanie połączenia adhezyjnego. Według modelu Bowdena i Tabora [9], siła tarcia nie jest proporcjonalna do obciążenia, a do powierzchni styku i wytrzymałości ciała stałego na ścinanie.

$$T = S_c \cdot A \quad (3)$$

gdzie:

S_c – wytrzymałość na ścinanie równa sile działającej w płaszczyźnie połączenia adhezyjnego na jednostkę powierzchni niezbędnej do jego rozerwania,

A – nominalna powierzchnia ścinania.

W rzeczywistości w styku tarciovym, pod obciążeniem, styk między powierzchniami tarcia występuje pomiędzy odkształconymi wierzchołkami nierówności. Suma powierzchni wszystkich styków nierówności jest rzeczywistą powierzchnią styku (A_{rzecz}). Dla większości obciążonych materiałów jest ona tylko małą częścią nominalnej powierzchni styku (A). Dla materiałów o dużej sprężystości i plastycznych, ze wzrostem obciążenia, powierzchnia nominalna zbliża się do powierzchni rzeczywistej, a powyżej pewnych obciążeń $A = A_{rzecz}$. W styku tarciovym przy ścinaniu warstw ściskanych o grubościach molekularnych $A = A_{rzecz}$.

Wytrzymałość materiału na ścinanie w styku powierzchni zależy od warunków tarcia, takich jak: obciążenie, prędkość ślizgania, temperatura, charakterystyki materiałowe, struktura krystalograficzna, mikrostruktura czy szybkość utwardzania.

Wytrzymałość na ścinanie (S_c) jest to siła potrzebna do ścięcia warstwy materiału na zdefiniowanej powierzchni i definiowana jest jako siła oporów ruchu podzielona przez powierzchnię, jest proporcjonalna do rzeczywistej powierzchni styku. Współczynnik tarcia, według Amontonsa, zmienia się nieznacznie zależnie od rodzaju materiału, podczas gdy wytrzymałość na ścinanie może się zmieniać o kilka rzędów wielkości dla różnych materiałów. Wynika to z zależności tarcia: zarówno od wytrzymałości na ścinanie, jak i rzeczywistej powierzchni styku. Wytrzymałość na ścinanie złącza tarciovego często wzrasta ze wzrostem obciążenia, co wynika ze znacznego wzrostu składowej adhezyjnej w sile tarcia.

Siła tarcia jest sumą siły ścinającej i siły potrzebnej na odkształcenie części powierzchni styku. Siła ta, generowana pomiędzy ciałami w ruchu, składa się ze składowej adhezyjnej i odkształcającej (mechanicznej). Składowa adhezyjna jest efektem powierzchniowym, który może być rozważany jako przebiegający na głębokości molekularnej, podczas gdy składnik mechaniczny jest związany ze zjawiskami w objętości ciała stałego i jest spowodowany odkształceniem w obszarze poniżej ślizgowej powierzchni styku tarciovego.

Jeśli założymy, że nie ma współoddziaływania pomiędzy adhezją i odkształceniem powierzchni tarcia w obszarze rzeczywistego styku, wtedy całkowita siła tarcia T jest wyrażona wzorem:

$$T = T_{adh} + T_{def} \quad (4)$$

gdzie:

T_{adh} – składowa adhezyjna,

T_{def} – składowa odkształceniowa (deformacyjna, mechaniczna); jej występowanie jest widoczne jako bruzdowanie i żłobienie bardziej miękkiej powierzchni tarcia.

Po podzieleniu obu stron równania (4) przez obciążenie N , równanie przyjmuje postać:

$$\mu = \mu_{adh} + \mu_{def} \quad (5)$$

Jeśli powierzchnia tarcia jest gładka, wtedy dominuje T_{adh} , jeśli jest chropowata i smarowana, wówczas adhezja jest bardzo mała, a rośnie udział składowej mechanicznej. Przy tarcu ślizgowym suchym powierzchni chropowatych składowa adhezyjna T_{adh} jest co najmniej dwa razy mniejsza od składowej mechanicznej T_{def} .

Dla styku tarciovego z powierzchnią częściowo pokrytą ciekłą warstwą składową adhezyjną wyraża wzór:

$$T_{adh} = A_{rzecz} [\alpha \cdot S_{ca} + (1 - \alpha) S_{cl}] \quad (6)$$

$$a \quad S_{cl} = \frac{\eta_l \cdot V}{h} \quad (7)$$

gdzie:

A_{rzecz} – rzeczywista powierzchnia styku,

α – część powierzchni niepokryta cieczą,

S_{ca} i S_{cl} – średnie wytrzymałości na ścinanie odpowiednio styku suchego i warstwy cieczy,

η_l – lepkość dynamiczna cieczy,

V – prędkość ślizgania,

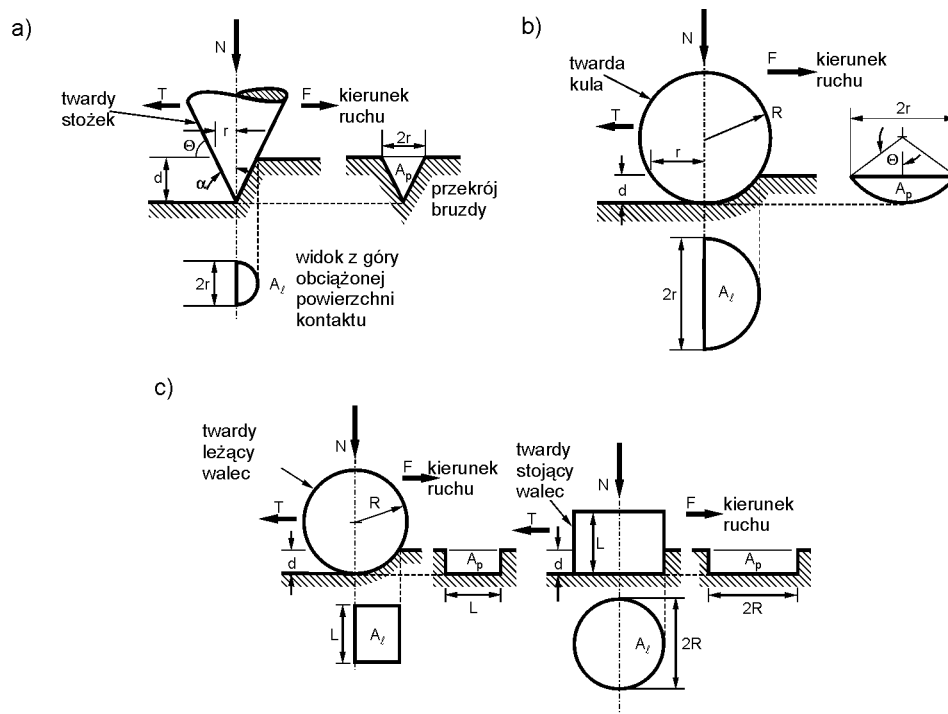
h – grubość warstwy cieczy.

Przy różnych twardościach powierzchni tarcia, powierzchnia materiału bardziej miękka jest bruzdowana i żłobiona. Im bardziej powierzchnia jest zbruzdowana, tym większa jest składowa mechaniczna T_{def} . Czasem składowa ta nazywana jest również składową bruzdowania.

W czasie odkształcenia plastycznego (bruzdowania) następuje również pękanie, rozrywanie i tworzenie cząstek produktów zużycia. Cząstki twardszego materiału, obecne w strefie tarcia, zwiększają zużycie o rząd wielkości w porównaniu do zużycia spowodowanego nierównościami powierzchni.

W analizie mikroodkształceń rozważa się pojedyncze nierówności doskonale sztywnego materiału. Zakłada się, że μ_{def} nie zależy od adhezji. Nierówności twardszego materiału penetrują w głąb bardziej miękkiego materiału styku tarciovego i powodują jego wyżłobienie, jeśli wytrzymałość na ścinanie jest przekroczona. Odkształcenie nie tylko zwiększa siłę tarcia, lecz powoduje także powstawanie produktów zużycia, które następnie zwiększają siłę tarcia i zużycie.

W obliczeniach składowej mechanicznej siły tarcia przyjmuje się zwykle cztery modele sztywnych nierówności i produktów zużycia o kształtach: stożkowym, kulistym i cylindrycznym z dwiema orientacjami (rys. 4).



Rys. 4. Schemat odkształceń w ruchu ślizgowym na miękkim materiale [8].
Najgrubsze strzałki wskazują kierunek działania sił

Przy rozpatrywaniu stożka (rys. 4a) z kątem nierówności (zwanym też kątem atakującym) Θ powierzchnia A_l , na którą działa siła normalna, wynosi:

$$A_l = \frac{1}{2} \pi r^2 \quad (8)$$

siła tarcia oddziałuje na bruzdowaną powierzchnię A_p :

$$A_p = \frac{1}{2} (2\pi r d) = r^2 \operatorname{tg} \Theta \quad (9)$$

Jeśli nacisk oznaczymy symbolem P , wtedy obciążenie pary trącej jest równe:

$$N = P \cdot A_l \quad (10)$$

a siła tarcia (T_{def}) wynosi:

$$T_{def} = P \cdot A_p \quad (11)$$

zaś współczynnik tarcia:

$$\mu_{def} = \frac{T_{def}}{N} = \frac{A_p}{A_l} \quad (12)$$

Z równań 8–11 otrzymamy:

$$\mu_{def} = \frac{2tg\Theta}{\pi} \quad (13)$$

Ponieważ $\alpha = 90^\circ - \Theta$, zatem:

$$\mu_{def} = \frac{2ctg\alpha}{\pi} \quad (14)$$

Dla styku kulistego (rys. 4b) składowa współczynnika tarcia wynosi:

$$\mu_{def} = \frac{4r}{3\pi R} \quad (15)$$

Dla względnie długich, w porównaniu ze średnicą kuli, bruzd:

$$\mu_{def} = \frac{2}{\pi} \left\{ \left(\frac{R}{r} \right)^2 \sin^{-1} \left(\frac{r}{R} \right) - \left[\left(\frac{R}{r} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (16)$$

Dla obu cylindrycznych styków (rys. 4c) udział tarcia deformacyjnego liczony jest ze wzoru:

$$\mu_{def} = \left[\frac{1}{2 \left(\frac{R}{d} - 1 \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

W stykach tarciovych sprężystych powierzchni składowa T_{def} jest bardzo mała i wtedy współczynnik tarcia

$$\mu_{adh} = \frac{T_{adh}}{N} \quad (18)$$

Uwzględniając powierzchnię rzeczywistą tarcia A_{rzecz} utworzoną pod wpływem obciążenia N , stosunek obciążenia do tej powierzchni wyraża nacisk P wg wzoru:

$$P = \frac{N}{A_{rzecz}} \quad (19)$$

i wtedy dla połączenia adhezyjnego współczynnik tarcia po przekształceniu równań (1), (3) i (19) wyraża wzór:

$$\mu_{adh} = \frac{A \cdot S_c}{A_{rzecz} \cdot P} \quad (20)$$

Jeśli $A \equiv A_{rzecz}$, wtedy:

$$\mu_{adh} = \frac{S_c}{P} \quad (21)$$

Pod wpływem obciążenia powierzchnia styku (A) jest deformowana do ustalonej wartości powierzchni styku, A_{rzecz} , na którą działa obciążenie. Jej wielkość określa wzór (2):

$$A = A_{rzecz} = \frac{N}{H}$$

gdzie:

H – twardość materiału.

Aby przesunąć element trący, musi być pokonana wytrzymałość na ścinanie połączenia adhezyjnego. Siłę tarcia T można obliczyć ze wzoru (3); podstawiając do tego wzoru A_{rzecz} ze wzoru (2), otrzymujemy wtedy:

$$T_{adh} = S_c \frac{N}{H} \quad (22)$$

a

$$\mu_{adh} = \frac{S_c}{H} \quad (23)$$

gdzie:

H – twardość bardziej miękkiego materiału.

Dla metali – wytrzymałość na ścinanie S_c równa jest krytycznemu naprężeniu ścinającemu τ . Dla większości metali występuje zależność:

$$H = 3\sigma \quad (24)$$

gdzie:

H – twardość materiału,

σ – naprężenie.

Naprężenie σ może być liczone ze wzoru:

$$\sigma = \frac{N}{A} \quad (25)$$

gdzie:

N – obciążenie (siła) powodujące występowanie naprężeń w materiale,

A – powierzchnia, na którą działa obciążenie.

Przy występowaniu naprężeń zachodzi odkształcenie materiału ε , zmienia się powierzchnia $A \rightarrow A_t$, wtedy naprężenie rzeczywiste σ_t wyraża wzór:

$$\sigma_t = \frac{N}{A_t} \quad (26)$$

lub w powiązaniu z odkształceniem (ε):

$$\sigma_t = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (27)$$

Dla metali wytrzymałość na ścinanie wyraża wzór:

$$S_c = \tau = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} \quad (28)$$

Podstawiając do równania (23) wartości z równań (24) i (28), możemy się spodziewać, że współczynnik tarcia wyniesie ok. 0,2:

$$\mu = \frac{S_c}{H} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \approx 0,2 \quad (29)$$

Dla metali nacisk $P \cong 5 \cdot S_c$, a zatem współczynnik tarcia liczony z równania (21), jest także równy ok. 0,2. W praktyce, dla większości metali w tarcu

suchym w atmosferze powietrza $\mu \cong 1,0$. Rozbieżność ta wynika z faktu wzrostu powierzchni połączeń adhezyjnych w obszarze rzeczywistego styku, co prowadzi do wzrostu wytrzymałości na ścinanie spowodowane zwiększeniem adhezji. W wyniku utwardzenia powierzchni nierówności styku ścinanie nie zachodzi w bezpośrednim połączeniu adhezyjnym, a w głębszej (o większej powierzchni ścinania) warstwie połączenia, co sprawia, że pojawia się wtedy składowa siły tarcia zwana kohezyjną T_{koh} , potrzebna na pokonanie sił kohezji przy ścinaniu w materiale styku tarciowego.

W rzeczywistości siła tarcia składa się z dalszych składowych i można ją wyrazić za pomocą wzoru:

$$T = T_{adh} + T_{def} + T_{koh} + T_{lep} \quad (30)$$

gdzie:

T_{koh} – odpowiada stracie energii na rozrywanie wiązań kohezyjnych ciała,

T_{lep} – jest lepkościowym oporem w warunkach zwilżania.

Suma składowych T_{adh} i T_{lep} – jest efektywną siłą tarcia działającą na powierzchni, a suma T_{def} i T_{koh} jest efektywną siłą działającą głównie w objętości ciała stałego.

Ze względu na odmienne właściwości omawianych wyżej materiałów sprężystych i plastycznych niż materiałów lepkosprężystych, oddzielnego omówienia wymaga tarcie materiałów lepkosprężystych. Naprężenie, zgodnie z prawem Hooke'a, dla ciał doskonale sprężystych jest zawsze wprost proporcjonalne do odkształceń i nie zależy od szybkości odkształcenia. Dla cieczy doskonale lepkich, zgodnie z prawem Newtona, naprężenie jest zawsze wprost proporcjonalne do szybkości odkształcenia, ale nie zależy od samych odkształceń.

W rzeczywistości występują odchylenia od tych zasad; odkształcenia ciała stałego lub szybkość odkształcenia cieczy mogą być nieproporcjonalne do naprężeń i mogą od nich zależeć w bardzo złożony sposób. Takie anomalie występują zazwyczaj w ciele stałym przy przekroczeniu granicy sprężystości. Naprężenia mogą również zależeć równocześnie od odkształceń i od ich szybkości. Te anomalie czasowe charakteryzują ciała jako kombinacje ciała stałego i lepkiej cieczy, które nazywamy lepkosprężystymi. Objawem lepkosprężystości jest np. niezachowanie stałego odkształcenia nawet przy małych naprężeniach; odkształcenie postępuje dalej z upływem czasu, czyli ciało pełza. Najlepszym przykładem ciała lepkosprężystego jest guma.

Kiedy poddajemy ciało stałe odkształcaniu, wtedy naprężenie potrzebne do utrzymania go w tym stanie będzie stopniowo malało, czyli ulegnie **relaksacji** (osłabianiu). Jeśli przy relaksacji naprężeń próbkę w nagły sposób poddaje się

odkształceniu, naprężenie potrzebne do utrzymania tego odkształcenia na stałym poziomie jest funkcją czasu. **Czas relaksacji jest czasem potrzebnym do pełnego ustąpienia (rozluźnienia) naprężeń.**

Siła tarcia występująca w styku tarciovym materiałów lepkosprężystych jest sumą składowej adhezyjnej i histerezyjnej:

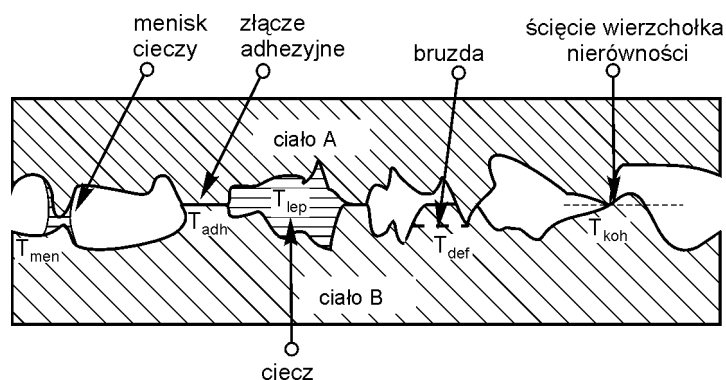
$$T = T_{adh} + T_{his} \quad (31)$$

Warstwy wierzchnie materiałów lepkosprężystych w kontakcie tarciovym wykazują duże straty histerezyjne z powodu wewnętrznego tłumienia. Tłumienie wewnętrzne polega na pochłanianiu energii na zmianę organizacji przestrzennej makrocząsteczek materiału lepkosprężystego. Praca wewnętrzna musi być wykonana przez siłę tarcia (siłę styczną), aby przewyższyć cykliczną stratę energii spowodowaną histerezą materiału. Jest to znane jako histerezyjna składowa siły tarcia, która jest generalnie duża w procesach tarcia materiałów lepkosprężystych, np.: gumy, elastomerów, szerzej – polimerów.

Siła tarcia może wzrosnąć, gdy cząstka produktu zużycia materiału lepkosprężystego lub polimeru przyczepi się do powierzchni tarcia i zostanie jeszcze raz zdeformowana, co spowoduje dodatkowe zużycie energii na pokonanie oporów tarcia.

W kontakcie mikronierówności wokół stykających się nierówności obu powierzchni tarcia mogą się tworzyć meniski cieczy; wtedy na pokonanie tarcia takich powierzchni dodatkowo musi być zwiększona siła tarcia o jej składową T_{men} ; jest to siła potrzebna na zniszczenie tych menisków głównie w momencie rozpoczęcia ruchu.

Na rys. 5 przedstawione są wszystkie przypadki składowych siły tarcia występujących w styku tarciovym.



Rys. 5. Składowe siły tarcia: T_{men} – meniskowa, T_{adh} – adhezyjna, T_{lep} – lepkościowa, T_{def} – mechaniczna, T_{koh} – kohezijna

Wielkość siły tarcia przy małych obciążeniach zależy od powierzchni styku A , a przy dużych obciążeniach – od wielkości obciążenia N . Wartość siły tarcia wyraża wzór:

$$T = c_1 A + c_2 N \quad (32)$$

gdzie:

c_1 i c_2 – stałe.

W tarciu zdominowanym przez adhezję, c_2 jest względnie małe; duża wartość c_2 występuje, gdy adhezja jest mała i wtedy tarcie zgodne jest z prawem Amontonsa.

Wielkość współczynnika tarcia według modelu adhezyjnego Deryagina ze ścinaniem w międzyfazie (w objętości materiału) [1] obliczona z wykorzystaniem wzorów (1), (19) i (25) wynosi:

$$\mu = \frac{T}{A_{rzecz}(P + P_0)} \quad (33)$$

gdzie:

T – siła tarcia,

A_{rzecz} – rzeczywista powierzchnia styku,

P – nacisk zewnętrzny,

P_0 – nacisk w styku tarciovym zgodny z wzorami (19) i (25) i równy naprężeniu przy ścinaniu połączenia adhezyjnego.

Dla materiałów plastycznych i niemetali adhezyjny współczynnik tarcia liczy się ze wzoru:

$$\mu = \frac{S_c}{P} + \alpha \quad (34)$$

gdzie:

S_c – jak we wzorze (3),

P – jak we wzorze (19),

α – stała.

Szczegółowe omówienie adhezji i jej roli w procesie tarcia podane jest w rozdziale 3.1 i 3.2, natomiast rolę lepkości cieczy i menisków omówiono w rozdziale 3.3. i w rozdziale 5 o smarowaniu.

1.1.2. Tarcie płynne

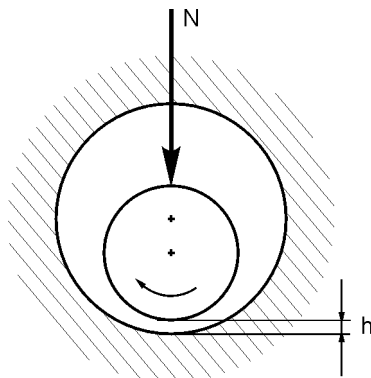
Dla zmniejszenia tarcia zewnętrznego najprostszym sposobem jest rozdzielanie powierzchni tarcia środkiem smarowym. W eksploatacji maszyn jest to najkorzystniejszy sposób obniżania oporów tarcia oraz ograniczenie lub wyeliminowanie niekorzystnych skutków działania tarcia.

Wprowadzenie między powierzchnie trące substancji smarowej powoduje zmianę tarcia zewnętrznego na tarcie wewnętrzne w substancji smarowej, mamy wtedy do czynienia z tarcie płynnym. Jest to rodzaj tarcia, w którym powierzchnie tarcia oddzielone są warstwą środka smarowego o takiej grubości, że w czasie trwania tego procesu nie występuje stykanie się wierzchołków mikronierówności obu powierzchni. Występuje wtedy tylko tarcie wewnętrzne środka smarowego, czyli tarcie płynne. Opór tarcia płynnego zależy od grubości warstwy środka smarowego, jego lepkości i prędkości ślizgania. W tarcie płynnym, w którym powierzchnie są idealnie rozdzielone warstwą środka smarowego, energia jest rozpraszana w niej podczas ścinania cieczy. Generowane ciepło odprowadzane jest ze środka smarowego przez powierzchnie ciała stałego węzła tarcia do otoczenia.

Wiemy już, że istotną rolę w procesie tarcia odgrywa tzw. trzecie ciało wypełniające obszar pomiędzy powierzchniami tarcia. Jest to cienka warstwa środka smarowego oraz produktów jego przemian tribochemicznych i produktów zużycia. **Główna rola substancji smarowej polega na rozdzieleniu powierzchni pary trącej warstwą tej substancji zmniejszającej opory tarcia i zużycie tribologiczne.** Ponadto środek smarowy odprowadza ze strefy tarcia ciepło, zanieczyszczenia i produkty zużycia, zabezpiecza powierzchnie przed korozją, uszczelnia układ smarowy oraz spełnia również inne funkcje specjalne, jak np. elektroizolacyjne itp. **W realnych węzłach tarcia rozpatrywanych makroskopowo występują wszystkie rodzaje smarowania: graniczne, mieszane, płynne oraz tarcie suche. Smarowanie płynne dzieli się na hydrodynamiczne i elastohydrodynamiczne.**

Smarowanie hydrodynamiczne występuje w styku tarciovym wtedy, gdy powierzchnie tarcia rozdzielone są warstwą cieczy, powstającą na skutek generowanego w niej ciśnienia w wyniku przepływu lepkiej cieczy w zbieżnym kanale smarowym (efekt klina smarowego), równoważącego zewnętrzne ciśnienie, które jest małe i nie powoduje odkształcenia sprężystego stałej powierzchni tarcia. Warunki smarowania hydrodynamicznego są regulowane przez fizyczne właściwości cieczy, głównie lepkość i względną prędkość ruchu powierzchni.

W styku ślizgowym można uzyskać warunki tarcia płynnego przez smarowanie hydrodynamiczne (rys. 6)



Rys. 6. Smarowanie hydrodynamiczne w łożysku ślizgowym

Pomiędzy czopem a panewką tworzy się ciągła warstewka oleju – występuje więc tarcie płynne. Wielkość siły tarcia w smarowaniu hydrodynamicznym w przypadku trwałej płynnej warstwy środka smarowego, wtedy gdy czop i panewka są ściśle współosiowe, wyraża wzór:

$$T = \eta \frac{V \cdot A}{h} \quad (35)$$

gdzie:

η – lepkość dynamiczna,

V – prędkość ślizgania,

A – wielkość współpracujących powierzchni tarcia,

h – grubość warstwy środka smarowego.

We wzorze tym:

$$\frac{V}{h} = \dot{\gamma} \quad (36)$$

gdzie:

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania.

Po podzieleniu obu stron przez A :

$$\frac{T}{A} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (37)$$

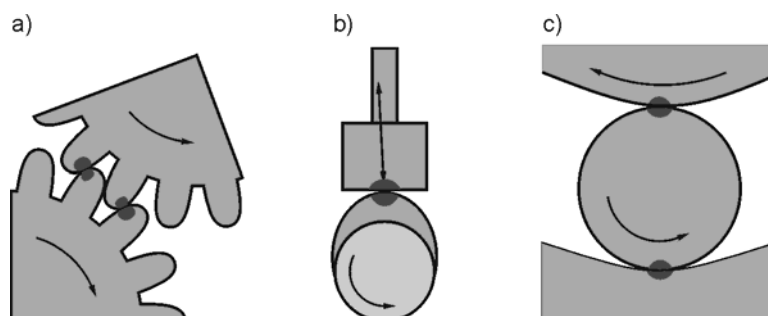
Ponieważ ze wzoru (3) $\frac{T}{A} = S_c$, zatem

$$\dot{\gamma} = \frac{S_c}{\eta} \quad (38)$$

Szybkość ścinania ($\dot{\gamma}$) jest to prędkość ślizgania V podzielona przez grubość warstwy h i liczona jest ze wzoru:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\dot{\gamma}}{dt} = \frac{V}{h} = \frac{S_c}{\eta} \quad (39)$$

Smarowanie elastohydrodynamiczne (EHD) jest rodzajem smarowania hydrodynamicznego, przy którym naciski w styku tarciovym są bardzo duże ($> 700\text{MPa}$). Powodują one bardzo duży wzrost lepkości cieczy i odkształcenie sprężyste powierzchni tarcia. Ten rodzaj tarcia występuje w łożyskach tocznych, przekładniach zębatych i w układzie krzywka – popychacz (rys. 7). Ciśnienia w stykach tych układów są ponad tysiąc razy większe niż w łożyskach ślizgowych, gdzie występuje smarowanie hydrodynamiczne.



Rys. 7. Przykłady występowania smarowania EHD (ciemniejsze powierzchnie):
a) przekładnia zębata, b) mechanizm krzywka – popychacz, c) łożysko toczne

1.1.3. Tarcie graniczne i mieszane

W eksploatacji maszyn najkorzystniejsza jest praca urządzeń w warunkach smarowania hydrodynamicznego, w którym o wielkości oporów tarcia decyduje grubość warstwy i lepkość środka smarowego. W układach rzeczywistych niejednokrotnie dochodzi do tarcia granicznego. W tarcu granicznym szczególnie dużą rolę w zmniejszaniu oporów tarcia i zużycia odgrywają fizykochemiczne i chemiczne właściwości środka smarowego, determinowane jego składem chemicznym, oraz rodzaj i właściwości powierzchni ciała stałego węzła tarcia.

Jeżeli warstwa środka smarowego znajdzie się w zasięgu oddziaływań sił molekularnych ciała stałego na granicy rozdziału faz ciało stałe – ciecz, wówczas swoboda przemieszczania się cząsteczek środka smarowego najbliższych powierzchni zostaje znacznie ograniczona, a tarcie występujące w tych warstwach nazywa się tarcie granicznym.

Tarcie graniczne jest rodzajem tarcia, przy którym objętość środka smarowego jest niewystarczająca, aby oddzielić całkowicie od siebie warstwę środka smarowego powierzchnie tarcia. Obie powierzchnie tarcia są pokryte wtedy warstwami zaadsorbowanymi fizycznie składnikami środka smarowego lub/i produktami reakcji tribochemicznych. Występuje wtedy tarcie pomiędzy tymi warstwami i ten proces tarcia przebiega, w porównaniu do tarcia płynnego, ze znacznie większym rozpraszaniem energii; współczynnik tarcia jest większy od 0,1; również zużycie powierzchni tarcia może być znaczne. Tarcie graniczne występuje, gdy nie są spełnione warunki dla zaistnienia warstwy hydrodynamicznej, czyli gdy lepkość środka smarowego jest zbyt mała, ruch względny zbyt wolny, występuje niekorzystna geometria styku lub zbyt duża chropowatość powierzchni.

W tym rodzaju smarowania na powierzchni tarcia występują liczne zjawiska fizykochemiczne i zachodzą w nim i na powierzchni tarcia reakcje chemiczne składników środka smarowego.

Warstwą graniczną nazywa się przypowierzchniową, uporządkowaną, jedno- do kilkudziesięciocząsteczkową warstwę cieczy lub/i stałych produktów reakcji tribochemicznych znajdującą się w zasięgu pola oddziaływań sił powierzchni ciała stałego. Oddziaływanie tych sił powoduje orientację cząsteczek w warstwie granicznej, co zwiększa przestrzenne uporządkowanie cząsteczek i ich upakowanie w jej objętości. To z kolei zwiększa lepkość i gęstość cieczy w strefie przypowierzchniowej. Wysoki stopień uporządkowania, zwiększany dodatkowo wysokimi ciśnieniami występującymi w styku tarciovym, powoduje również zwiększenie oddziaływań międzycząsteczkowych; powstaje warstwa ciała quasi-krystalicznego. Oddalając się od powierzchni warstwy wierzchniej w głąb środka smarowego, oddziaływania powierzchni słabną, struktura warstwy granicznej staje się coraz mniej uporządkowana, a jej cząsteczki są coraz bardziej ruchliwe. Trwałość adsorpcyjnej warstwy zależy od siły jej wiązania z powierzchnią tarcia mierzonej ciepłem adsorpcji, ilością, stopniem upakowania i uporządkowania adsorbentu.

Tworzenie cienkiej powierzchniowej warstwy granicznej zachodzi w wyniku adsorpcji fizycznej i chemisorpcji oraz reakcji chemicznych składników środka smarowego z powierzchnią tarcia. Utworzone warstwy zapobiegają występowaniu bezpośredniego styku ciała stałe – ciało stałe pary trącej, i w wyniku tego powstawaniu szczepień adhezyjnych; tym samym zmniejszają opory tarcia i zużycie, przeciwdziałają również zacieraniu.

Tarcie mieszane jest rodzajem tarcia, w którym występują oba typy tarcia, tj. graniczne i płynne. Tarcie mieszane ma miejsce, podobnie jak

w tarciiu granicznym, w węzłach tarcia maszyn i urządzeń, zwłaszcza przy małych prędkościach względnych, dużych naciskach oraz w stanach nieustalonych pracy węzła tarcia. W rzeczywistych węzłach tarcia najczęściej mamy właśnie do czynienia z tym rodzajem tarcia. W tych warunkach dochodzi do styku trących ciał stałych w punktach najwyższych nierówności powierzchni, a udziały tarcia płynnego oraz granicznego są zmienne.

Procesy tribologiczne przebiegają z największą intensywnością na powierzchni tarcia i w warstwie podpowierzchniowej. Wpływ głębszych warstw maleje w miarę oddalania się w głąb materiału pary trącej. W rozważaniach tribologicznych istotną rolę odgrywa też **warstwa wierzchnia styku tarciego, którą definiuje się jako warstwę materiału styku tarciego, ograniczoną z jednej strony powierzchnią, a z drugiej granicą wewnątrz materiału, określającą kres zaniku zmian fizykochemicznych i strukturalnych spowodowanych zjawiskami tarciovymi na powierzchni tarcia.** Zmiany te występują także na etapie wytwarzania węzła tarcia w procesie technologicznym. Stąd wyróżnia się warstwy technologiczne i eksploatacyjne.

Technologiczna warstwa wierzchnia w procesie tarcia w pewnych jej obszarach na powierzchni i/lub w całej warstwie poddawana jest oddziaływaniom zewnętrznym. Właściwości tribologiczne warstwy wierzchniej są określone przez jej właściwości fizykochemiczne. Podstawową rolę odgrywa struktura metalograficzna, która określa pozostałe inne właściwości, takie jak:

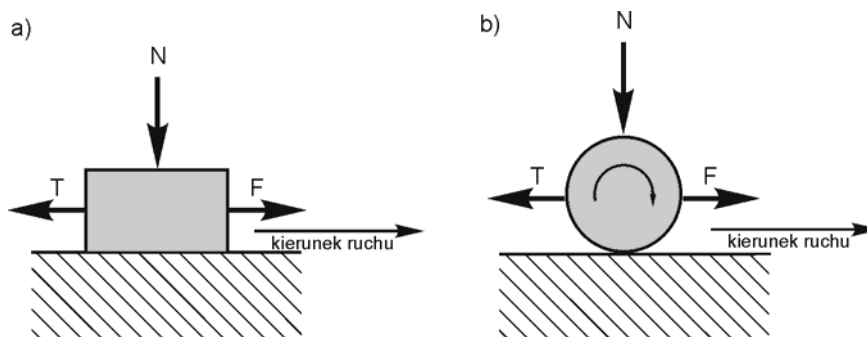
- mechaniczne (twardość, plastyczność, naprężenia własne, wytrzymałość zmęczeniowa, odporność na zużycie tribologiczne),
- chemiczne (adsorpcja, chemisorpcja, reakcje tribochemiczne, odporność na korozję),
- elektrochemiczne (odporność na korozję elektrochemiczną),
- termofizyczne (przewodność cieplna, rozszerzalność, adhezja),
- elektryczne,
- magnetyczne.

W wyniku mechanicznych oddziaływań w tarciiu na warstwę wierzchnią technologiczną tworzy się warstwa eksploatacyjna i może wystąpić pogorszenie jej właściwości tribologicznych.

W styku tarciovym można wyróżnić trzy podstawowe przemiany: mechaniczne, cieplne i fizykochemiczne, przebiegające równocześnie z różną intensywnością.

1.1.4. Tarcie ślizgowe i toczone

Ze względu na rodzaj ruchu występuje głównie tarcie ślizgowe i toczone, rzadko wiertne. Na rys. 8 przedstawiono schematycznie tarcie ślizgowe i toczone.



Rys. 8. Tarcie: a) ślizgowe i b) toczne; strzałki wskazują kierunek działania sił

Tarcie ślizgowe jest to taki rodzaj tarcia, przy którym prędkości obu ciał w punktach ich wzajemnego styku są różne. Takie tarcie spotykane jest w wielu elementach maszyn, jak np. w kołach zębatych, łożyskach ślizgowych, prowadnicach maszyn, układach tłokowych, sprzęgłach i hamulcach.

Tarcie toczne występuje przy toczeniu się ciała o kształtach kulistym, stożkowym i cylindrycznym. W punkcie wzajemnego styku dwóch ciał, prędkości są równe, a czas trwania styku w przypadku ciał sztywnych dąży do zera. Opory tarcia są tu odwrotnie proporcjonalne do promienia toczącego się ciała i wprost proporcjonalne do obciążenia. Tarcie spoczynkowe w przypadku tarcia tocznego jest znacznie mniejsze niż tarcie kinetyczne. **Tarciu tocznemu towarzyszy z różnym udziałem tarcie ślizgowe.**

Współczynnik tarcia tocznego jest znacznie mniejszy od współczynnika tarcia ślizgowego. Wartość współczynnika tarcia tocznego zależy od właściwości sprężystoplastycznych materiału łożyska oraz od wartości siły normalnej (obciążenia). Im większa twardość stykających się ciał, tym mniejsza wartość μ . Współczynnik tarcia tocznego opisany jest wzorem:

$$\mu_t = \frac{M}{N \cdot r} \quad (40)$$

gdzie:

$$M = T \cdot f,$$

M – moment tarcia [$\text{N} \cdot \text{m}$],

T – siła tarcia [N],

f – odległość wypadkowej siły nacisku [m],

N – obciążenie łożyska [N],

r – promień kulki lub rolki [m].

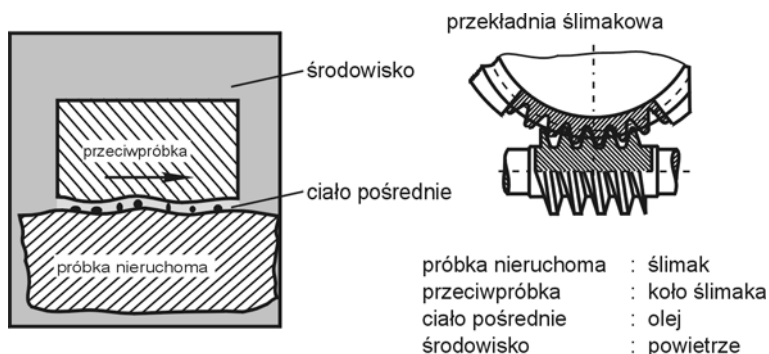
1.2. TRIBOLOGIA, TRIBOCHEMIA, MIKRO/NANOTRIBOLOGIA

Jak widać ze wstępnych, wyżej przedstawionych rozważań, zjawiska zachodzące w procesie tarcia są bardzo skomplikowane. Aby je lepiej zrozumieć, połączono wysiłki w różnych dziedzinach nauki i techniki, które wykształciły niezależną dyscyplinę zwaną tribologią. Pierwszy raz pojęcie tribologii pojawiło się w 1966 r. w Anglii [10]. Są trzy nieznacznie różniące się między sobą definicje. Ta podana niżej oddaje najbardziej to, czym się tribologia zajmuje.

Tribologia jest nauką i techniką zajmującą się współoddziaływającymi powierzchniami we względnym ruchu i wynikającymi z tego zależnościami podstawowymi i praktycznymi. Zajmuje się ona opisem zjawisk fizycznych (głównie mechanicznych oraz cieplnych, elektrycznych i magnetycznych), chemicznych, biologicznych i innych w obszarach tarcia.

Tribologia obejmuje badanie zjawiska tarcia w przyrodzie i technice, w szczególności zajmuje się poznaniem tego procesu w maszynach i urządzeniach. Przedstawiony na rys. 9 uproszczony model układu tribologicznego, określony jest przez jego składniki, ich właściwości i współoddziaływanie pomiędzy nimi.

Zwykle układ składa się z trzech elementów: ciała stałego (próbka), przeciwciała (przeciwpróbka), składnika występującego między nimi (ciało pośrednie – „trzecie ciało”). Przeciwciało najczęściej jest ciałem stałym, może być również cieczą, gazem albo ich mieszaniną. Układ (system) tribologiczny składa się z elementów węzła kinematycznego tworzącego parę tarcą; jest on w kontakcie z bliskim i dalekim otoczeniem. W układach technicznych ciałem pośrednim są środki smarowe, zawierające rozpuszczone w nich składniki otoczenia (azot, tlen, wodę, pyły itp.), oraz warstwy zaadsorbowane. Czasem ciało pośrednie nie występuje.



Rys. 9. Uproszczony model układu tribologicznego

Dynamiczny w ostatnim dziesięcioleciu rozwój mechanizmów urządzeń precyzyjnych i układów pamięci komputerowych stawia bardzo wysokie wymagania odnośnie do zmniejszenia tarcia i zużycia współpracujących w nich powierzchni tarcia. Procesy tribologiczne często decydują o jakości pracy, niezawodności i trwałości takich urządzeń. Poważne problemy tribologiczne spotyka się w wytwarzaniu i eksploatacji układów pamięci komputerowych (skojarzenie głowica – magnetyczny nośnik informacji), w produkcji mikro-układów elektromechanicznych (MEMS-ów) oraz w produkcji i eksploatacji wielu innych urządzeń mechatroniki.

Występujące problemy tribologiczne często na poziomie cząsteczkowym, a nawet atomowym, wymagają nowego podejścia do badań. Badaniami tymi zajmuje się mikro/nanotribologia. **Mikro/nanotribologia obejmuje badania procesów tarcia i zużycia na poziomie od mikroskopowego do atomowego.** Rozszerzenie badań od makro- do nanoskali daje nowe spojrzenie na podstawowe problemy tribologii [11]. Zróznicowanie roli poszczególnych czynników oddziaływających na tarcie w całym zakresie badań przedstawione jest na rys. 10. Przechodząc od makro- do nanoskali, maleje znaczenie właściwości mechanicznych, a rośnie rola powierzchni i w całym zakresie również jej topografii, maleje składowa tarcia mechanicznego, a rośnie składowa adhezyjna. Przechodząc od nano- do makroskali, rośnie ciągle znaczenie w tarcu ciepła.

Skala	Model	Czynniki	Modele tarcia	Modele zużycia
m 10 ⁻³ makro 10 ⁻⁶ mikro 10 ⁻⁹ nano	kontaktu mechanicznego kontaktu mechanicznego nieciągłego kontaktu nano-mechanicznego	właściwości mechaniczne topografia siły powierzchniowe ciepło		zmęczeniowe erozyjne ściernie adhezyjne

Rys. 10. Kombinacje czynników oddziaływających na tarcie [11]

W konwencjonalnych układach tribologicznych tarcie jest zwykle skutkiem odkształceń mechanicznych i mikroniszczenia powierzchni, a szybkie i duże zużycie występuje z powodu znacznych obciążeń mechanicznych. Całkowita eliminacja zużycia jest często koniecznym do spełnienia warunkiem poprawnego funkcjonowania systemu mikro/nanotribologicznego (i całego urządzenia). Na przykład w wypadku twardego dysku magnetycznych pamięci komputerowych

nie powinien wystąpić błąd w odczycie informacji nawet po 10 000 000 obrotów dysku, tzn. przy dużej gęstości zapisu (obecnie rzędu 10^6 bitów/mm²) dopuszcza się zużycie nośnika rzędu jednej warstwy atomowej na 10–100 km drogi tarcia. Problemy mikro/nanotribologii wynikają nie tylko z wymiarów układów tribologicznych i warunków współpracy elementów, lecz także z tego, że rozpatrywanie zjawisk rozciąga się od skali mniejszej od 1 nm do wymiarów realnego materiału. Szczegółowe informacje o mikro/nanotribologii przedstawione są w oddzielnym rozdziale tej książki.

Proces tarcia i zużycia przebiega pod wpływem energii mechanicznej.

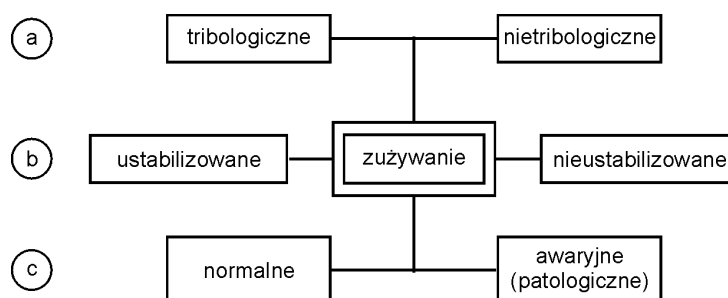
Pod wpływem tej energii zachodzą w obszarze tarcia procesy fizyczne i chemiczne. Wiadomo, że występowanie naprężeń w materiale, a szczególnie w warstwie powierzchniowej bardzo często wpływa na jego reakcje chemiczne ze składnikami otoczenia. Na początku poprzedniego stulecia Ostwald [12] zauważył, że energia mechaniczna wpływa na reakcje chemiczne. Chemię zajmującą się reakcjami chemicznymi inicjowanymi energią mechaniczną nazwał mechanochemią. Podał jej następującą definicję: **mechanochemia jest gałęzią chemii zajmującą się chemicznymi i fizykochemicznymi zmianami substancji o wszystkich stanach skupienia pod wpływem energii mechanicznej.**

Heinicke [13] podał definicję tribochemii: **tribochemia jest gałęzią nauki zajmującą się chemicznymi i fizykochemicznymi zmianami ciała stałego pod wpływem energii mechanicznej.** Tribochemia według obecnego rozumienia jest działem tribologii, który zajmuje się zjawiskami fizykochemicznymi i reakcjami chemicznymi występującymi w styku tarciovym, jest bliższa definicji mechanochemii. Reakcje tribochemiczne przebiegają nie tylko w styku tarciovym, ale również odgrywają dużą rolę w technologii chemicznej i w procesach metalurgicznych.

2. ZUŻYCIE TRIBOLOGICZNE I JEGO RODZAJE

Zużycie tribologiczne jest to rodzaj zużycia powierzchni tarcia spowodowany procesem tarcia. Jest to proces niszczenia i usuwania materiału z powierzchni tarcia ciała stałego; następuje wtedy zmiana masy lub/i wymiarów i kształtów oraz struktury i właściwości fizycznych trących elementów.

Na rys. 11. Przedstawiono ogólną klasyfikację procesów zużywania ze względu na przyczyny, przebieg i skutki.



Rys. 11. Ogólna klasyfikacja procesów zużywania według kryterium:
a – przyczyn, b – przebiegu, c – skutków

Przyczyny zużycia mają najczęściej charakter mechaniczny, rzadziej – mechaniczny połączony z oddziaływaniem chemicznym otaczającego ośrodka. Wartości zużycia są głównie uzależnione od rodzajów procesów zużywania. Zużycie tribologiczne można klasyfikować stosując różne kryteria; jest to proces złożony zmieniający się zależnie od dużej ilości czynników nań wpływających.

Zużycie mierzy się według równania Archarda:

$$I = \frac{kN}{H} \quad (41)$$

gdzie:

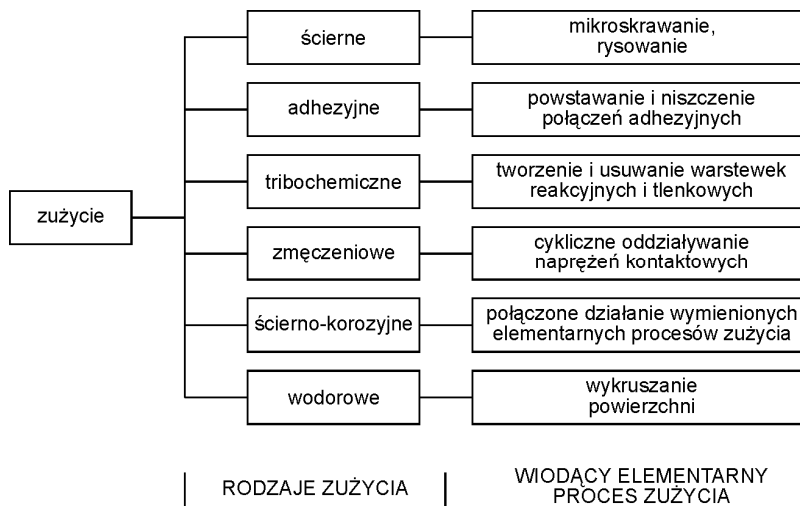
I – intensywność zużycia jako objętość zużytego materiału przypadająca na jednostkę długości drogi ślizgania,

k – współczynnik zużycia (zawsze mniejszy od 1),

N – obciążenie normalne,

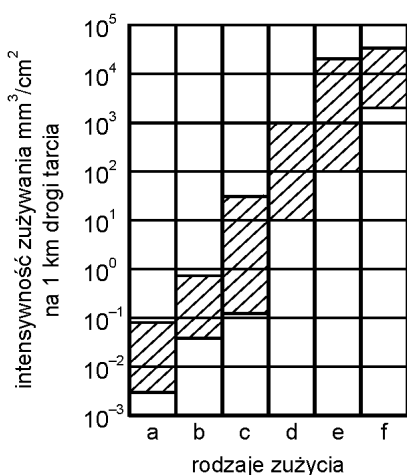
H – twardość bardziej miękkiego materiału.

Istnieje kilka rodzajów zużycia tribologicznego. Na rys. 12 podane są podstawowe, elementarne procesy zużycia.



Rys. 12. Rodzaje zużycia [7]

W rzeczywistości nie występuje tylko jeden rodzaj zużycia, towarzyszą mu w większym lub mniejszym stopniu inne; omawiając je, mamy na uwadze, że tylko jeden z nich jest procesem wiodącym i to on decyduje o rodzaju i wielkości zużycia. Przedstawiony za Kosteckim [14] rys. 13 oraz tab. 1 charakteryzują intensywność niszczenia tarciowej warstwy wierzchniej przez różne rodzaje zużycia oraz związane z nimi występujące współczynniki tarcia – głębokość oraz prędkość jej niszczenia.



Rys. 13. Intensywność zużycia warstwy wierzchniej metalowych części maszyn wywołana różnymi rodzajami zużycia: a – utleniające, b – ściernie mechaniczno-chemiczne, c – ścierno-korozyjne (fetting), d – cieplne, e – adhezyjne, f – ściernie (mechaniczne) [14]

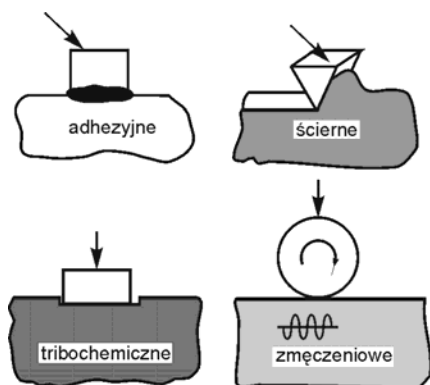
Tabela 1

Charakterystyka poszczególnych rodzajów zużycia [14]

Rodzaj zużycia	Współczynnik tarcia	Głębokość niszczenia warstwy wierzchniej [mm]	Prędkość niszczenia warstwy wierzchniej [$\mu\text{m}/\text{godz.}$]
Utleniające	0,01÷0,1	0,001÷0,01	0,05÷0,1
Ścierne mechaniczno-chemiczne	0,05÷0,3	do 0,1	do 0,5
Ścierno-korozyjne	0,10÷1,0	do 0,5	do 0,5
Cieplne	0,5÷40	do 3÷4	10÷15
Adhezyjne	0,1÷1,0	do 1	1÷5
Ścierne	–	do 0,5	0,5÷50
Zmęczeniowe stykowe (pitting)	–	do 5	–

Z analizy tych danych oraz podobieństwa zużycia tribochemicznego do utleniającego wynika, że zużycie tribochemiczne, utleniające i ścierne mechanochemiczne ze względu na intensywność są dopuszczalne w czasie eksploatacji maszyn; pozostałe niosą ze sobą skutki katastrofalne i są nie do przyjęcia w prawidłowej pracy węzłów tarcia. Schematyczny opis czterech głównych rodzajów zużycia zobrazowany jest na rys. 14.

Najczęściej spotykanym rodzajem zużycia jest **zużycie ścierne**, dominujące w warunkach tarcia suchego, obejmujące ok. 80–90% wszystkich rodzajów zużycia tribologicznego. Jest to proces związany z właściwościami objętościowymi materiału i jest wyłącznie



Rys. 14. Główne rodzaje zużycia, graficzny opis powstawania

mechanicznym procesem zużycia. Polega on zwykle na oddzielaniu małych cząstek materiału warstwy wierzchniej w warunkach tarcia przez występujące nierówności powierzchni oraz obecne w obszarach tarcia elementy spełniające rolę ścierniwa, twardsze od materiału powierzchni trących. Zwykle są to cząstki ciał obcych lub produktów zużycia. Kiedy cząsteczki te poruszają się razem ze środkiem smarowym, posiadają one energię kinetyczną powodującą zużycie zwane **erozyjnym**.

Zużycie zmęczeniowe przebiega wtedy, gdy występuje w warstwie wierzchniej długotrwałe, cykliczne oddziaływanie naprężeń stykowych (sprężystoplastycznych). Zużycie to jest spowodowane zmęczeniem warstwy

wierzchniej, zwanym często zmęczeniem powierzchniowym lub stykowym. Występuje ono przy współpracy dwóch ciał sprężystych o prostej i krzywoliniowej powierzchni tarcia lub powierzchniach krzywoliniowych, stykających się punktowo lub liniowo, gdzie zachodzi tarcie toczone lub toczenie z poślizgiem.

Zużycie ścierno-korozyjne (fretting) jest zjawiskiem niszczenia warstwy wierzchniej, polegającym na powstawaniu miejscowych ubytków materiału w elementach poddanych działaniu drgań lub niewielkich poślizgów przy ruchu postępowo-zwrotnym, w wyniku cyklicznego oddziaływania obciążeń oraz intensywnego korozyjnego oddziaływania środowiska. Bezpośrednią przyczyną frettingu jest oddziaływanie mechaniczne. Cechą charakterystyczną tego oddziaływania są silne wpływy korozyjne towarzyszące wszystkim stadiom niszczenia. Produktami zużycia ścierno-korozyjnego są na ogół tlenki metali o stosunkowo dużej twardości, działające jako ścierniwo.

W czasie tarcia ślizgowego, dla małych względnych prędkości i dużych nacisków, może wystąpić **zużycie adhezyjne** na skutek powstawania połączeń adhezyjnych w rzeczywistym styku powierzchni oraz ich ścinania przy ruchu względnym powierzchni. Występuje ono w mikroobszarach plastycznego odkształcenia powierzchni warstwy wierzchniej, a szczególnie na wierzchołkach nierówności. Warunkiem wystąpienia szepienia jest zbliżenie współpracujących powierzchni na odległość mniejszą od zasięgu działania sił molekularnych oraz brak warstw adsorbowanych lub tlenkowych, mających wiązania o charakterze niemetalicznym i dlatego nie wykazujących skłonności do tworzenia złączy adhezyjnych. Zużycie adhezyjne występuje zwykle przy styku dwóch powierzchni metalicznych. Im większa energia powierzchniowa metali, tym łatwiej zachodzi i jest mocniejsze szepienie adhezyjne. Zwiększenie tej energii uzyskiwane jest przez wzrost temperatury powierzchni styku i zgniot.

Odmianą opisanego zużycia adhezyjnego jest zużycie cieplne, zwane też szepieniem II rodzaju. Występuje ono przy dużych prędkościach względnych współpracujących ślizgowo powierzchni oraz przy dużych obciążeniach, którym towarzyszy wysoka temperatura powierzchni. Jest ono spowodowane niedostatecznym smarowaniem lub przerwaniem warstwy środka smarowego, nagrzaniami się powierzchni trących, w następstwie którego następuje wzrost plastyczności powierzchni, a nawet nadtopienie metalu. Trwałe połączenie metaliczne powstaje w wyniku dyfuzji atomów z jednej na drugą powierzchnię tarcia; powstają wtedy tzw. zrosty tarciove. Przy zużyciu cieplnym występują zespawania (mikroszepienia cieplno-adhezyjne) i ścinanie połączeń adhezyjnych w obszarze styku. Wzrost intensywności podanych obu rodzajów szepień może spowodować proces lawinowy, który doprowadza do poważnych uszkodzeń współpracujących powierzchni elementów urządzeń mechanicznych, a także może spowodować ich zacieranie i zespawanie.

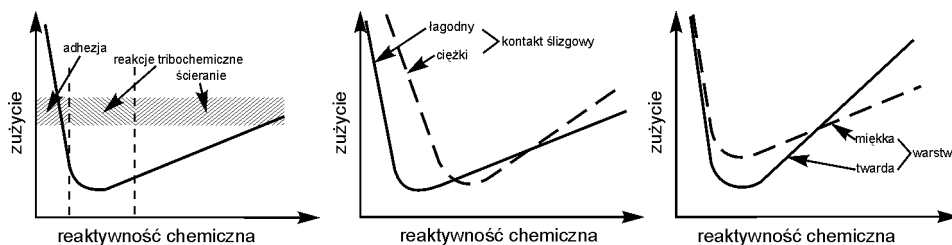
Reakcje tribochemiczne przebiegające w strefie tarcia nie mają wpływu (lub tylko minimalny) na przebieg zużycia ściernego, zmęczeniowego i ściernokorozyjnego (frettingowego). W przeciwieństwie do tych rodzajów zużycia, w zużyciu tribochemicznym, a szczególnie w adhezyjnym, przebiegające tam reakcje tribochemiczne odgrywają bardzo dużą rolę w ich zmniejszaniu. Stąd szerzej omówione będą zjawiska adhezji metali oraz znaczenie adsorpcji fizycznej, chemicznej i reakcji tribochemicznych w przeciwdziałaniu tym rodzajom zużycia.

Zużycie tribochemiczne może być scharakteryzowane przez styk tarczy dwóch powierzchni ciał stałych reagujących tribochemicznie ze składnikami ciała pośredniego i środowiska; produkty reakcji są stale tworzone i usuwane z powierzchni tarcia.

Zużycie tribochemiczne zależne od rodzaju dominującego zużycia towarzyszącego i sposobu jego powstawania można podzielić na cztery rodzaje:

- adhezyjne zużycie wierzchołków nierówności z jednoczesnym usuwaniem utworzonych tlenków (jest to zużycie utleniające);
- ściernie, reakcje chemiczne metalu ze składnikami otoczenia dają warstwę przeciwzużyciową, zmniejszającą metaliczny styk; produkty reakcji są ściernie z powierzchni tarcia;
- zmęczeniowe, pękanie warstwy reakcyjnej pod wpływem dużego nacisku i mikrozłączenia prowadzi do powstawania produktów zużycia;
- ściernie, ściernie warstwy przeciwzużyciowej przez produkty zużycia.

Uszkodzenie powierzchni tarcia i straty masy są spowodowane przez powtarzające się występowanie wymienionych czterech procesów. Kinetyka tworzenia warstwy reakcyjnej i jej trwałość, określana przez jej plastyczność, wytrzymałość i adhezję do metalu, mają wpływ na wielkość zużycia tribochemicznego. Szybkość tworzenia warstwy zależy od reaktywności składników środka smarowego, głównie dodatków uszlachetniających, z powierzchnią tarcia. Reaktywność ta jest zwiększana przez procesy tarcia. Rysunek 15 przedstawia zależność wielkości zużycia od chemicznej reaktywności składników środka smarowego. W wyniku powstawania warstw reakcyjnych maleje udział zużycia adhezyjnego; dla pewnej reaktywności chemicznej występuje najniższe zużycie tribochemiczne; z dalszym wzrostem reaktywności chemicznej powstaje coraz grubsza warstwa reakcyjna. Gruba i krucha warstwa reakcyjna w procesie tarcia prowadzi do zwiększenia ilości działających ściernie produktów zużycia, zużycie wówczas wzrasta. Obserwowane przejście od zużycia adhezyjnego przez tribochemiczne do ściernego związane jest ze wzrostem chemicznej reaktywności dodatków środka smarowego. Chemiczna reaktywność niezbędna do osiągnięcia minimalnego zużycia zależy od obciążenia styku ślizgowego (nacisk i temperatura) oraz twardości warstwy. Twardsze warstwy mogą zmniejszać zużycie tribochemiczne, ale mogą również intensyfikować zużycie ściernie.



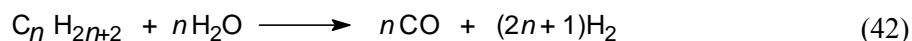
Rys. 15. Wpływ reaktywności dodatków na wielkość zużycia tribochemicznego

Zużycie przez utlenianie (rodzaj zużycia tribochemicznego) – na powierzchni tarcia adsorbuje się tlen, który reaguje z metalem, tworząc warstwy tlenkowe, które są mechanicznie usuwane w wyniku ścierania i odkruszania od powierzchni metalu. Zużycie przez utlenianie, często określane mianem zużycia normalnego, jest uważane za dopuszczalny proces zużycia ze względu na najmniejszą jego intensywność. W procesie utleniania żelaza tworzą się jego tlenki: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO . Twardość stref utlenionych na stali jest większa niż materiału rdzenia lub materiału rdzenia umocnionego; w przypadku utlenionego aluminium występuje kilkakrotny wzrost twardości jego tlenku. Intensywność procesu zużycia przez utlenianie zależy od: chemicznej aktywności składników powierzchni tarcia, szybkości dyfuzji tlenu do nich oraz jego atomów poprzez warstwę tlenków, właściwości utworzonych warstw tlenków. Ostatecznie można stwierdzić, że intensywność procesów zużycia przez utlenianie, identycznie jak dla innych form zużycia tribochemicznego, jest zależna od wielu zjawisk fizykochemicznych i reakcji tribochemicznych występujących w tarcu. Zużycie utleniające ma miejsce obok zużycia zmęczeniowego przy tarcu tocznym oraz ślizgowym tarcu granicznym i technicznie suchym.

Zużycie wodorowe jest odmianą zużycia, w którym w niewielkim stopniu mają udział reakcje tribochemiczne (tworzenie wodoru); jego natura jest całkowicie odmienna od omawianych rodzajów zużycia. Zużycie wodorowe spowodowane jest adsorpcją na powierzchni tarcia wodoru i jego dyfuzją w głąb warstwy wierzchniej. Wodór przy określonym stężeniu i przy wysokiej zdolności dyfuzji rozpuszcza się praktycznie we wszystkich metalach (z wyjątkiem złota i rtęci), wywołuje zmianę ich fizycznych, mechanicznych i eksploatacyjnych właściwości, i w następstwie przedwczesne zużycie. Przy dyfuzji wodoru w głąb warstwy przypowierzchniowej i przy jednoczesnym dużym odkształceniu materiału powierzchni wódór wypełnia puste przestrzenie w zdeformowanej strukturze. Cykliczne powstawania przemieszczającej się fali naprężeń (rozciąganie-ściskanie) potęguje nasycenie wodorem odkształconych przy tarcu przypowierzchniowych objętości materiału. W następstwie tych procesów fizycznych występuje rozrzedzenie struktury materiału powierzchni. Zatrzymanie wodoru w obecnych i tworzących się w procesie tarcia „pułapkach” prowadzi z upływem czasu do wzrostu ilości w warstwach

powierzchniowych wodoru i w następstwie do znacznego zwiększenia wewnętrznych naprężeń i zmniejszenia ich odporności na zużycie.

Szczególnie wyraziście zużycie wodorowe przebiega w węzłach tarcia maszyn, mechanizmów i technologicznych urządzeń chemicznych, naftowych, mikrobiologicznych i medycznych, w których występuje lub wydziela się wodór. Przy zmianie zawartości wodoru w stali z 5×10^{-5} do 15×10^{-5} m³/kg intensywność jej zużycia zmienia się więcej niż o dwa rzędy. W różnych procesach technologicznych operacji (nawęglanie, hartowanie, mechaniczna obróbka itd.) zachodzi nasycenie obrabianych elementów wodorem. Operacje technologiczne w różnym stopniu wpływają na zawartość wodoru w obrabianym elemencie. I tak wzrost wodoru powodują (według kolejności): fosforowanie, oksydowanie, pokrycie twardym chromem, chromem porowatym, molibdenowanie. Stwierdzono, że w procesie długotrwałej eksploatacji stężenie związanego wodoru w warstwie wierzchniej rośnie. Oddziaływanie atomów wodoru z różnymi rodzajami defektów metalu, a także polami jego wewnętrznych naprężeń, np. w pobliżu mikropeknięć, posiada ważne znaczenie w najbardziej istotnych zmianach własności mechanicznych, które określają jego odporność na zużycie. W tarcu z udziałem reakcji tribochemicznych powstaje wodór, który może również powodować zużycie wodorowe. Warunki pracy silnika (10÷12 MPa, 3000 K) prowadzą do termomechanicznej destrukcji węglowodorów paliwa i oleju smarowego z tworzeniem wolnego wodoru i następnie jego adsorpcji na powierzchni tarcia. W temperaturze 400÷500 °C może zajść reakcja węglowodorów z wodą z wydzielaniem wodoru:



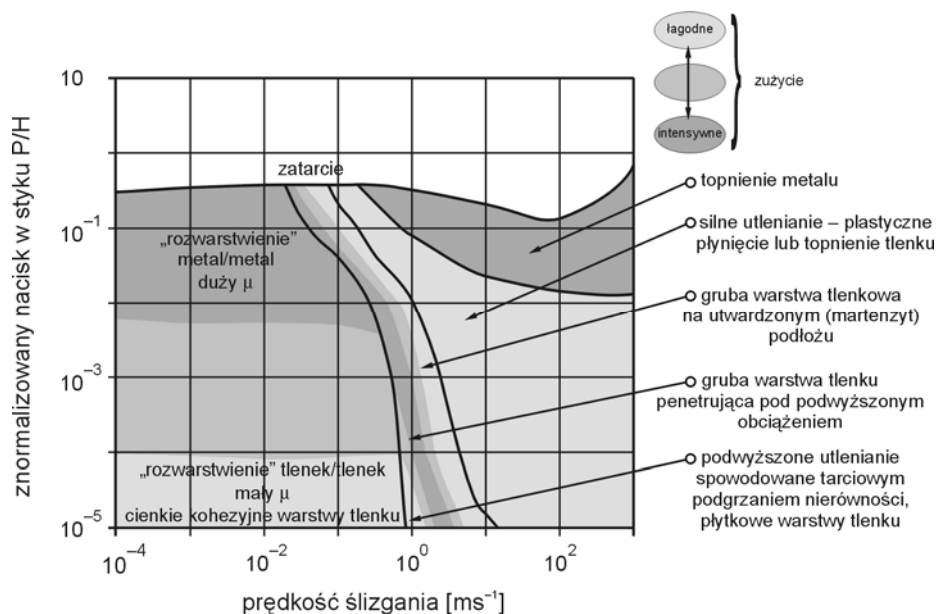
Katalizatorami tej reakcji są tlenki metali (np. Fe₂O₃, CuO), sole kwasów organicznych i nieorganicznych. Również dodatki siarkowe mogą tworzyć w beztlenowych warunkach siarkowodór, który reaguje z żelazem, tworząc siarczki żelaza i atomowy wodór:



Na powierzchniach tarcia mogą także przebiegać reakcje elektrochemiczne z wydzielaniem wodoru. Wiadomo, że molekularny wodór także przy wysokich ciśnieniach nie dyfunduje w metal. Dlatego konieczna jest jego dysocjacja na atomy: $H_2 \leftrightarrow 2H$. Zatem stężenie rozpuszczonego wodoru na powierzchni elementu będzie zależeć od ciśnienia molekularnego wodoru i stopnia jego dysocjacji, który zmienia się z temperaturą. Nasycenie metali wodorem zachodzi nie tylko na drodze cieplnej dysocjacji wodoru molekularnego w fazie gazowej, lecz i jego dysocjacji na powierzchni metalu w następstwie występowania katalitycznego oddziaływania tak składników środka smarowego, jak i samego

metal. Przy stosunkowo niewysokiej temperaturze tarcia ($180 \div 220 \text{ }^\circ\text{C}$) obserwuje się intensywną dyfuzję wodoru w metalu dlatego, że prędkość rozpadu cząsteczek wodoru na atomy na powierzchni metalu jest wielokrotnie większa niż w fazie gazowej. Ta okoliczność ma ważne znaczenie, gdyż nasycenie i przenikanie wodoru w metal określa prędkość przebiegu procesów powierzchniowych przy tarcu na granicy rozdziału faz i ich zużywanie. Ponadto już przy bardzo małym pokryciu powierzchni metalu wodorem lub tlenem obserwuje się silne zmniejszenie na niej wielkości adsorpcji organicznych substancji (dodatków uszlachetniających środki smarowe). Wynikiem tego może być pogorszenie właściwości przeciwzużyciowej warstwy granicznej i w efekcie zwiększenie zużycia powierzchni tarcia. Więcej informacji na temat zużycia wodorowego można znaleźć w książce P. Kuli [15] i pracy habilitacyjnej L. Starczewskiego [16].

Żaden pojedynczy mechanizm zużycia nie występuje przy zmieniających się warunkach tarcia. Zwykle ma miejsce kilka rodzajów zużycia, które zmieniają się przy zmianie warunków w styku tarcowym. Zmiany te można zaobserwować na mapie zużycia (rys. 16) jako zależność znormalizowanego nacisku $\left(\frac{P}{H}\right)$ od prędkości ślizgania. Przedstawiona poniżej mapa (rys. 16) wykonana została dla układu: stal – stal w kontakcie tarcowym: trzpień – tarcza w temperaturze pokojowej i w atmosferze powietrza.



Rys. 16. Mapa zużycia; przejścia pomiędzy rodzajami zużycia zależnie od nacisku i prędkości ślizgania powierzchni stalowych [8]

Mapa, jak widać, może być podzielona na powierzchnie odpowiadające różnym rodzajom zużycia, zależnie od prędkości ślizgania i nacisków, dla zmieniającego się, od intensywnego do łagodnego, zużycia utleniającego przy wyższych prędkościach ślizgania i niższych ciśnieniach. Dla tych samych nacisków, przy mniejszych prędkościach ślizgania, występuje zużycie mechaniczne; łagodne przy małych ciśnieniach i intensywne przy większych. Na powierzchni tarcia powstaje wówczas bardzo cienka warstwa tlenków, która nie wykazuje żadnego wpływu na zużycie. Ze wzrostem prędkości ślizgania zwiększa się szybkość utleniania, tlenki żelaza przeciwdziałają nadmiernemu zużyciu. Przy jeszcze większych prędkościach (ok. 1,0 m/s) występuje w wąskim zakresie prędkości nadmierne utlenianie i wtedy zużycie powierzchni jest bardzo duże. Dla wszystkich prędkości ślizgania i powyżej pewnych nacisków występuje zacieranie, a dla pewnego zakresu największych prędkości ślizgania – intensywne zużycie poprzez stopienie metalu.

W zmniejszaniu zużycia tribologicznego decydujące znaczenie mają warstwy wierzchnie par tarciovych otrzymane w procesie technologicznym i kształtowane w czasie eksploatacji. Technologiczna warstwa wierzchnia powinna być odporna na te rodzaje zużycia, które są dominujące w pracy wężła tarcia i z jej udziałem. Eksploatacyjna warstwa wierzchnia formowana jest ostatecznie w czasie pracy wężła tarcia z udziałem środków smarowych. Warunki pracy tego wężła oraz skład środka smarowego określają jakość powierzchni wierzchniej warstwy eksploatacyjnej, a w konsekwencji trwałość i niezawodność pracy urządzenia mechanicznego czy też maszyny. Ogólnie można stwierdzić, iż należy stosować takie techniki wytwarzania warstw technologicznych, które umożliwiają pracę w warunkach tarcia bezzużyciowego, bardzo trudnego do uzyskania, a w przypadkach tarcia zużyciowego – zmniejszają intensywność zużycia, pozwalają na przenoszenie dużych nacisków jednostkowych oraz nie dopuszczają do zużycia ściernego, adhezyjnego i cieplnego. Zmniejszenie zużycia tribologicznego na etapie technologii osiąga się przez wytworzenie warstwy wierzchniej optymalnej dla określonych warunków pracy wężła tarcia (obciążenie, temperatura, środowisko), właściwy dobór materiałów i konstrukcji elementów pary trącej. Technologiczne warstwy wierzchnie muszą mieć większą efektywną grubość warstwy utwardzonej od głębokości występowania maksymalnego naprężenia stykowego. Zużycie będzie mniejsze, gdy warstwa technologiczna będzie miała wysoką kohezję, odporność korozyjną i inne właściwości szczególne, słuszne dla określonych rodzajów zużycia.

Warstwy technologiczne odporne na zużycie ściernie kształtuje się przez dobór materiału elementu wężła tarcia oraz zwiększanie twardości warstwy wierzchniej powyżej twardości ziaren ścierniwa (pyłu, kurzu, tlenków) poprzez: hartowanie powierzchniowe, obróbkę cieplno-chemiczną (nawęglanie, azotowanie, borowanie), napawanie, natryskiwanie cieplne, powłoki galwaniczne.

Przy zużyciu zmęczeniowym warstwa wierzchnia musi mieć podwyższoną granicę plastyczności, osiąganą przez jej obróbkę cieplną lub powierzchniową.

Zwiększenie odporności warstwy na zużycie adhezyjne osiąga się przez zwiększenie jej twardości i zmniejszenie plastyczności. Przypowierzchniowa strefa ekranująca siły powierzchniowe metalu o małej wytrzymałości na ścinanie, silnie związana z podłożem, o dobrej przewodności cieplnej i dużej wytrzymałości na ściskanie, zapobiega zacieraniu.

Zacieranie można określić jako zbiór zjawisk występujących w węźle ślizgowym, zlokalizowanych głównie w głębi warstwy wierzchniej, powodujących zwiększone i niestabilne tarcie, które może doprowadzić do zatarcia (zespawania).

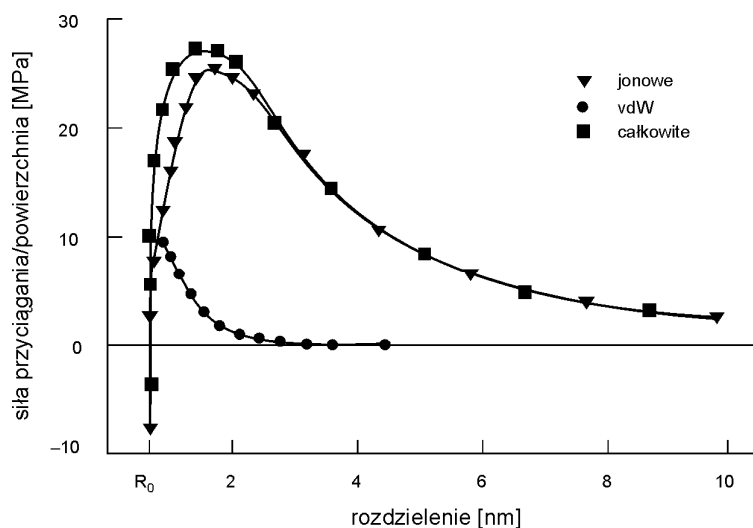
W procesie eksploatacji węzła tarcia w czasie docierania i właściwej eksploatacji formuje się powierzchnia warstwy wierzchniej, w której udział środka smarowego jest bardzo duży. Efektywność środków smarowych zależy od ich właściwości reologicznych, chemicznych i powierzchniowych oraz właściwości materiału powierzchni tarcia. Mechanizmy oddziaływania środka smarowego z powierzchnią warstwy wierzchniej i tworzenie warstwy granicznej są bardzo złożone. Od nich bardzo zależy zużycie powierzchni tarcia oraz wielkość występujących oporów tarcia. Rola środka smarowego jest największa przy zmniejszaniu i eliminowaniu zużycia adhezyjnego, w miejsce którego występuje zużycie utleniające i tribochemiczne. Obie ostatnie formy zużycia muszą być jednak minimalizowane.

3. ADHEZJA

3.1. ADHEZJA CIAŁ STAŁYCH

Adhezją nazywamy makroskopowe zjawisko wzajemnego trwałego łączenia gazów z powierzchnią ciał stałych i cieczy, dwóch powierzchni ciał stałych oraz przylegania dwóch powierzchni cieczy przy ich zbliżeniu na bardzo małe odległości zachodzące w wyniku działania sił międzymolekularnych. Adhezja takich samych ciał stałych jest odmianą adhezji zwaną kohezją. Natura adhezji jest chemiczna lub fizyczna. Adhezja chemiczna jest spowodowana występowaniem sił przyciągania: kowalencyjnych, jonowych lub elektrostatycznych, metalicznych i wodorowych. Adhezja fizyczna ma miejsce wówczas, gdy pomiędzy ciałami stałymi występują siły przyciągania van der Waalsa i kapilarne. W procesie tarcia powstają na powierzchniach ładunki elektryczne jako efekt triboelektryczny. Ładunki te zwiększają siły jonowe powierzchni, co sprzyja powstawaniu siły styku adhezyjnego.

Zasięg działania i wielkość wyżej wspomnianych sił, powodujących powstawanie połączenia adhezyjnego są zróżnicowane, co widać na rys. 17, gdzie pokazane są dane dla sił jonowych i van der Waalsa.



Rys. 17. Siły jonowe, van der Waalsa (vdw) i całkowite siły przyciągania na jednostkę powierzchni w funkcji odległości rozdzielania pomiędzy dwiema równoległymi płytkami w każdym ich punkcie [17]

W wyniku tego oddziaływania tworzą się wiązania międzypowierzchniowe, powstaje połączenie adhezyjne, które występuje bardzo często w stykach tarciovych i, jak napisano wcześniej, jest przyczyną bardzo dużego wkładu energii na pokonanie oporów tarcia oraz nadmiernego zużycia i uszkodzenia powierzchni tarcia.

W czasie zbliżania do siebie dwóch ciał o doskonale gładkich powierzchniach, w wyniku zmniejszenia odległości rosną siły międzymolekularne, które prowadzą do utworzenia trwałego styku atomowego. Dla ponownego rozdzielania tych ciał należy wykonać określoną pracę, którą nazywamy pracą adhezji. Utworzenie styku pomiędzy dwoma ciałami, zachodzące w wyniku działania sił międzyfazowych (sił wewnętrznych) lub zewnętrznego obciążenia mechanicznego (sił zewnętrznych), prowadzi do deformacji powierzchni ciała charakteryzującego się właściwościami sprężystymi lub lepkoplastycznymi, czyli ciała o niższym module sprężystości. Wielkości sprężystych odkształceń są małe dla ciał o wysokich modułach sprężystości i znaczne, a tym samym mierzalne, dla ciał o niskich modułach. Wszystkie te czynniki muszą być brane pod uwagę przy badaniu i opisie zjawiska adhezji.

Przed przystąpieniem do rozważań nad rolą adhezji w procesie tarcia i smarowania nieodzowne jest omówienie jej rodzajów, a szczególnie używanych jednostek do określania jej wielkości.

- W adsorpcji gazów na adsorbentach mierzona jest **energia adsorpcji** w elektronowoltach [eV] lub w dżulach [J] na mol i ilość moli zaadsorbowanych, związanych adhezyjnie na jednostkę powierzchni.

- Zwilżanie powierzchni ciała stałego cieczą mierzone jest kątem zwilżania.

- Makroskopowa **siła przyciągania** pomiędzy dwiema powierzchniami w styku (np. koalescencja cząsteczek lateksu w emulsji farb lub zapoczątkowanie procesu spiekania materiałów ceramicznych), generalnie trudna do zmierzenia, mierzona jest w niutonach [N].

- **Przyleganie albo zewnętrzna siła rozdzielania** (jakościowo jest to inna siła niż w przyciąganiu) mierzona jest również w niutonach [N].

- **Praca lub energia adhezji** mierzona jest w dżulach na jednostkę powierzchni [J/m^2]. W zasadzie jest to parametr materiałowy występujący szczególnie pomiędzy fazami: ciało stałe – ciało stałe, przez analogię z energią powierzchniową pojedynczego ciała stałego.

- Dla powłok i klejonych połączeń używa się pojęcia normalnych lub poprzecznych sił niszczących połączenia adhezyjne – **krytyczne obciążenie** lub **wytrzymałość na ścinanie i rozciąganie**.

Dla potrzeb analizy adhezji w tej książce stosowane będą zamiennie jednostki pracy lub energii adhezji. Czasem określane są w tekście w skrócie jako adhezja, ale w rozumieniu praca lub energia adhezji. Za autorami cytowanych w książce publikacji stosowane są również pojęcia siły adhezji.

Energia adhezji dla czystych metali zawarta jest w zakresie $1\div 3 \text{ J}/\text{m}^2$, dla materiałów ceramicznych $0,1\div 0,5 \text{ J}/\text{m}^2$, a dla polimerów poniżej $0,1 \text{ J}/\text{m}^2$.

W utworzonym połączeniu adhezyjnym pomiędzy ciałami A i B o swobodnych energiach powierzchniowych na jednostkę powierzchni, obu powierzchni przed stykiem, odpowiednio γ_A i γ_B składa się z powierzchni styku AB o swobodnej energii powierzchniowej γ_{AB} , praca adhezji tego połączenia opisana jest wzorem:

$$W_{AB} = \Delta\gamma = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} < 0 \quad (44)$$

Energia powierzchniowa γ_A jest to zmiana energii swobodnej potrzebnej do zwiększenia powierzchni o jednostkę powierzchni. Proces utworzenia jednostkowej powierzchni jest równoważny rozdzielaniu styku dwóch połówek jednostkowej powierzchni, co można zapisać:

$$\gamma_A = \frac{1}{2}W_{AA} \quad (45)$$

Energia międzyfazowa γ_{AB} , albo napięcie powierzchniowe, jest to zmiana energii swobodnej przy zwiększeniu o jednostkę powierzchni „międzyfazowej” w styku międzyfazowym dwóch ciał. Całkowita zmiana energii swobodnej γ_{AB} jest opisana wzorem Dupré:

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{2}W_{AA} + \frac{1}{2}W_{BB} - W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - W_{AB} \quad (46)$$

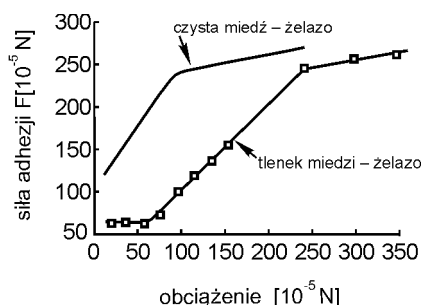
Praca adhezji (W_{AB}) dla odwracalnego i izotermicznego procesu jest to zmiana energii swobodnej $\Delta\gamma$ złącza adhezyjnego lub odwracalna praca wykonana na jednostkę powierzchni połączenia adhezyjnego w celu rozdzielania powierzchni styku w następstwie działania siły rozdzielającej. Dla dwóch różnych ciał ($A \neq B$) ta energia jest nazywana pracą adhezji W_{AB} , dla dwóch jednakowych ($A = B$) nazywana jest pracą kohezji W_{AA} lub W_{BB} . Jeśli jedno ciało jest stałe (A), a drugie cieczą (B), praca adhezji W_{AB} często jest oznaczana symbolem W_{SL} . Gdy dwie powierzchnie tworzą jednorodną sieć krystalograficzną, to $\gamma_{AB} = 0$. Ze względu na trudność wyznaczenia γ_{AB} praca adhezji dwóch ciał (W_{AB}) jest niemierzalna w bezpośredni sposób. **Wielkości adhezji podawane często jako wartości pracy adhezji odpowiadają w rzeczywistości sile potrzebnej na rozerwanie tego połączenia, podawanej również często jako siły: odciążenia (*pull off*) lub rzadziej ścinania (*shear*).** W świetle wcześniejszych rozważań nad pomiarem adhezji pojawia się pytanie, czy wartości te rzeczywiście charakteryzują siłę adhezji. Omawiana praca adhezji odnosi się do adhezji fizycznej zwanej też „idealną”. W styku tarciovym na adhezję wpływa bardzo silnie wiele czynników, stąd do jej analizy stosuje się modele mechaniczne dające wyniki bliskie wynikom eksperymentalnym.

Adhezja charakteryzuje się złożonością zjawisk, które wpływają na siłę połączenia adhezyjnego. Zgrzewanie, spiekanie i szereg innych zjawisk występujących w tarciu mogą wpływać na wartość siły adhezji utworzonego szczypania adhezyjnego.

Temperatura powierzchni styku adhezyjnego odgrywa bardzo dużą rolę. Wpływa ona na ruchliwość powierzchniowych atomów, ich dyfuzję oraz na możliwość wystąpienia wzajemnego rozpuszczania się powierzchni.

Rozróżnia się dwa rodzaje adhezji: niskotemperaturową i wysokotemperaturową. Pierwsza występuje, gdy $T < 0,3 T_m$, natomiast druga, gdy $T > 0,3 T_m$, gdzie T jest temperaturą bezwzględną, w której zachodzi adhezja, a T_m jest temperaturą bezwzględną odpowiadającą temperaturze topnienia występującego w połączeniu adhezyjnym łatwiej topliwego materiału – ciała stałego. Nie zawsze adhezja niskotemperaturowa przebiega dokładnie przy $T < 0,3 T_m$; ekwiwalentna do temperatury jest długość czasu styku. Przy odpowiednio długim styku niskotemperaturowe złącze adhezyjne może mieć właściwości adhezyjnego połączenia wysokotemperaturowego. Siła adhezji wzrasta z obniżaniem temperatury topnienia i wzrostem stopnia czystości powierzchni ulegających połączeniu adhezyjnemu. Połączenia adhezyjne dwóch metali są często ścinane nie w ich styku, a w jednym z metali, którego siły kohezji są mniejsze niż siły połączenia adhezyjnego. Zjawisko to bardzo często występuje w procesie przeniesienia metalu z jednej powierzchni na drugą. W procesie ścinania tego typu jest wystarczająca ilość czasu i wydzielającego się ciepła, aby termicznie aktywowane procesy w materiale wpływały na siłę tego połączenia adhezyjnego. Dlatego często w czasie procesu ścinania szczypania adhezja niskotemperaturowa przechodzi w wysokotemperaturową. Siła adhezji rośnie ze wzrostem obciążenia dwóch ciał będących w styku adhezyjnym, maleje przy występowaniu na powierzchni produktów reakcji, np. tlenków, jak widać na rys. 18 [18].

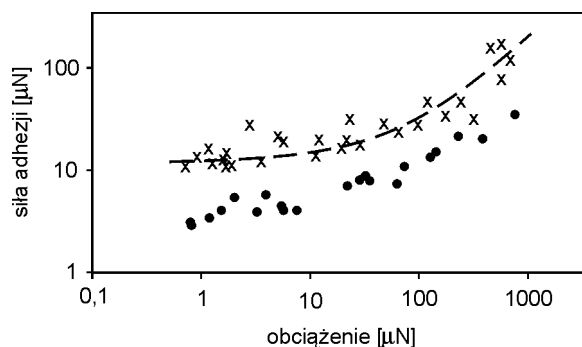
Pomiędzy czystymi płytkami żelaza i miedzi ze wzrostem obciążenia siła adhezji rośnie; przy występowaniu na powierzchni miedzi warstwy tlenkowej wzrost siły adhezji również występuje, ale przy większych obciążeniach. Wiele wyników badań potwierdza zmniejszenie siły adhezji pod wpływem utlenienia powierzchni przed uzyskaniem szczypania adhezyjnego. Jak widać na rys. 18,



przy obciążeniach mniejszych od pewnego obciążenia, nazwijmy go progowym (ok. 60×10^{-5} N), adhezja pomiędzy tlenkiem miedzi i żelazem jest stała i bardzo mała, powyżej tej wartości rośnie z obciążeniem.

Rys. 18. Wpływ obciążenia na siłę adhezji układu płytek: miedź – żelazo, tlenek miedzi – żelazo [18]

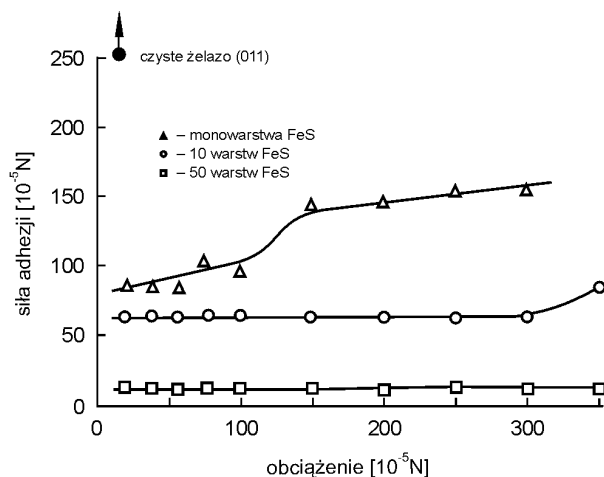
Pashley i współpracownicy [19] stwierdzili również wzrost adhezji pod wpływem obciążenia dla powierzchni wolframu z niklem, czystych i pokrytych powierzchni niklu monowarstwą tlenku o grubości 5 nm.



Rys. 19. Wpływ obciążenia na siłę adhezji:
 × – czyste powierzchnie metali, • – warstwa tlenku na niklu [19]

Na rys. 19 widać, że siła adhezji rośnie ze wzrostem obciążenia powyżej pewnej jego wartości (20 μN) i zawsze jest ona mniejsza od przyłożonego obciążenia. Dla obciążeń do ok. 5 μN siła adhezji jest niezależna od nich. Przy pokryciu powierzchni kryształu niklu monowarstwą tlenku siła adhezji jest od dwóch do trzech razy mniejsza niż przy powierzchni czystej. Dalsze badania grubszej warstwy wykazały, że warstwa tlenkowa o większej grubości powoduje zmniejszenie plastyczności styku, a nie energii powierzchniowej. To zmniejszenie plastyczności jest spowodowane tym, że tlenki przeciwdziałają ruchowi dyslokacji w metalu blisko międzyfazy i dlatego, że naprężenie ścinające występuje w twardszej warstwie tlenku. Dla powierzchni chropowatej i przy stosunkowo małym obciążeniu twardość warstwy tlenkowej jest większa niż metalu, wierzchołki nierówności nie powodują przerwania warstwy tlenkowej, rozrywanie jest typu złomu kruchego. Przy dużych obciążeniach naciski normalne wierzchołków nierówności na powierzchni powodują przerwanie warstwy tlenkowej i dochodzi do styków metal – metal, siła adhezji osiąga poziom powyżej $240 \times 10^{-5} \text{ N}$ równy sile adhezji czystego metalu.

Podobnie, przy styku powierzchni żelaza pokrytych siarczkiem żelaza: ze wzrostem pokrycia maleje siła adhezji, przy niższych stopniach pokrycia (jedna warstwa FeS) występuje wzrost siły adhezji przy małych obciążeniach, natomiast w obecności na powierzchni większej ilości warstw FeS (10 warstw) siła adhezji zaczyna rosnać dopiero przy dwukrotnie większym obciążeniu. Przy pokryciu powierzchni 50 warstwami FeS w badanym zakresie obciążeń nie występuje wzrost sił adhezji (rys. 20) [20].



Rys. 20. Wpływ adsorpcji siarkowodoru na adhezję powierzchni żelaza [20]

W przypadku czystych powierzchni rozerwanie połączenia adhezyjnego jest typu plastycznego, a w obecności również połączeń tlenkowych towarzyszy mu rozerwanie typu kruchego [21]. Istnieje pewien krytyczny stopień pokrycia tlenkiem, w którym następuje przewaga jednego typu niszczenia połączenia adhezyjnego nad drugim. W adhezji mogą występować dwa typy oddziaływań przyciągających:

- oddziaływanie dalekiego zasięgu (ok. 100 nm); elektryczne, van der Waalsa,
- oddziaływanie krótkiego zasięgu (ok. 1 nm); oddziaływania wiązań metalicznych i typu chemicznego.

W przypadku adhezji metali istotne są oddziaływania krótkiego zasięgu. Siła ścinania szczytu adhezyjnego F typu plastycznego jest opisana równaniem (3):

$$F = A_{rzecz} \cdot S_c$$

lub

$$F = k A_{rzecz} \cdot \sigma_n \quad (47)$$

gdzie:

A_{rzecz} – rzeczywista powierzchnia styku adhezyjnego,

k – współczynnik kształtu,

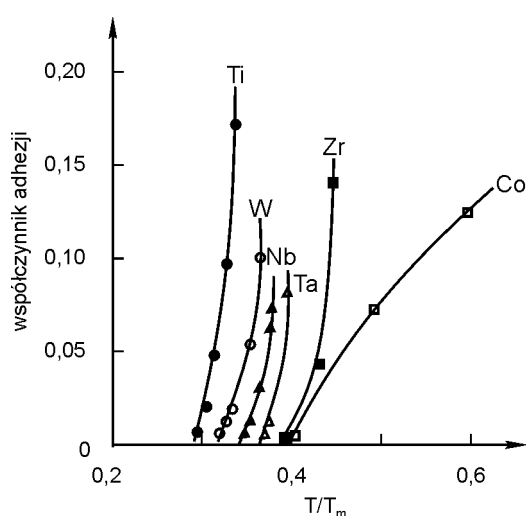
σ_n – wytrzymałość na rozciąganie.

Publikowane wyniki badań sił adhezji prawie zawsze ujmują jej zależność od obciążenia, nie uwzględniają natomiast chropowatości powierzchni i wpływu czasu. Z dotychczasowych rozważań wynika wniosek generalny, że adsorpcja,

chemisorpcja i warstwy reakcyjne zmniejszają adhezję i zmieniają ścinanie połączenia pod wpływem sił z plastycznego na kruche. Warstwy chemisorpcyjne lub reakcyjne zmieniają energię powierzchniową również poprzez zmianę:

- powierzchni rzeczywistej styku,
- topografii powierzchni wokół powierzchni styku.

Jak już wspomniano, wzrost temperatury powierzchni zwiększa adhezję (patrz rys. 21 [22]). **Współczynnik adhezji, definiowany jako stosunek siły adhezji do obciążenia**, rośnie znacznie po przekroczeniu $0,3 T_m$.



Rys. 21. Zależność współczynnika adhezji od stosunku temperatury powierzchni (T) do temperatury topnienia T_m [22]

Przy tego typu adhezji:

- przerwanie szczytu jest zawsze typu plastycznego i wartość siły adhezji jest zależna od rzeczywistej powierzchni styku i naprężenia ścinającego, jak w równaniu (3),
- występuje wiele zjawisk cieplnie aktywowanych.

Metale wykazują właściwości sprężystoplastyczne do $T \sim 0,3 T_m$ i lepko-plastyczne powyżej $T \sim 0,3 T_m$. Przy wyższej temperaturze pojawia się na powierzchniach styku wiele zjawisk fizycznych i chemicznych, takich jak: zwiększona ruchliwość dyslokacji, dyfuzja w ciele stałym na powierzchni, reakcje chemiczne z otoczeniem, zmienia się plastyczność materiału i jego zdolność dostosowania się do naprężeń i wymuszonych odkształceń bez makroskopowej dekohezji (pęknięcia, dziury). Atomowa warstwa powierzchniowa będąca w styku tarciovym zmienia swoje właściwości, takie jak: skład, energia powierzchni itp. Również następne warstwy pod powierzchnią reagują na naciski objawiające się zwielokrotnieniem dyslokacji, utwardzeniem, rekrytalizacją,

zmianą struktury, zmianą w składzie stopów, zmianami rozkładu faz dla stopów wielofazowych. Te wszystkie zmiany modyfikują nie tylko mechaniczne właściwości materiału, powierzchni, ale i szybkość powstawania połączenia oraz wielkość adhezji.

Podobnie jak w adhezji niskotemperaturowej, w adhezji wysokotemperaturowej rodzaj i czystość powierzchni, zewnętrznie wytworzone pola naprężeń, chropowatość mają ten sam wpływ na adhezję. W adhezji wysokotemperaturowej siłę adhezji również wyraża wzór (3), którego składniki zmieniają się zależnie od warunków występowania adhezji:

- powierzchnia rzeczywista styku A_{rzecz} wzrasta ze wzrostem czasu styku i temperatury;
- naprężenie niszczące szczeplenie S_c zmniejsza się, kiedy czas trwania ścinania i temperatura wzrastają.

Nie zawsze chemisorpcja zmniejsza adhezję [23]. Obecność niektórych adsorbatów na powierzchni prowadzi do znacznego wzrostu dyfuzji atomów. Zwiększenie współczynnika dyfuzji metalu o 1000 razy odpowiada zwielokrotnieniu czasu styku też 1000 razy. Obecność chemisorpcyjnej warstwy chloru na żelazie w temperaturze 600 °C w czasie 1 s powoduje ośmiokrotne zwiększenie powierzchni styku, pomimo trzykrotnego zmniejszenia energii powierzchniowej.

Generalnie obecność chemisorpcyjnej warstwy ekranuje silne oddziaływania przyciągające. Występują wtedy tylko słabe oddziaływania typu van der Waalsa, a rozpraszanie energii w ścinaniu jest bardzo obniżone. Chemisorpcja na powierzchni może spowodować dwa typy zjawisk:

- bardzo silny wzrost dyfuzji atomów obecnych na powierzchniach tarcia w wyższych temperaturach ($T > 0,4 T_m$), który może wpływać na wzrost tworzonych mikropowierzchni styku;
- zmniejszenie przenoszenia naprężeń na powierzchni tarcia.

Przy wysokiej temperaturze obecność warstwy chemisorpcyjnej na powierzchni zmienia ruchliwość dyslokacji, powierzchnię styku i naprężenie ścinania połączenia. Z rozważań tych wynika, że całkowity wpływ wszystkich zjawisk na siłę adhezji w procesie tarcia jest bardzo trudny do przewidzenia.

3.2. ADHEZJA I MIKROMECHANICZNE WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNI TARCIA CIAŁ STAŁYCH

Pierwsze badania procesu adhezji prowadzone były już w XIX w., a utworzenie trwałego styku było rozpatrywane od strony mechaniki zjawiska. W 1882 r. Hertz, zakładając eliptyczny rozkład naprężeń w płaszczyźnie styku między dwoma gładkimi i sprężystymi ciałami, opracował podstawy teorii

procesu adhezji. Stwierdził, że zarówno wielkość, kształt, jak i trwałość utworzonego styku związane są z odkształceniem się ciała bardziej sprężystego. Deformacje te są powodowane sprężystym oddziaływaniem materiałów wywołanym działaniem siły zewnętrznej, tzw. obciążenia mechanicznego, lub własnymi siłami przyciągającymi.

Już ponad 50 lat temu stwierdzono bardzo duży wpływ adhezji powierzchni metali na współczynnik tarcia. Wpływ ten badano w różnych układach par tarciovych: kula – powierzchnia, kula – kula, walec – walec. W literaturze można znaleźć wiele teorii adhezji powierzchni ciał stałych w styku tarciovym [24]. Kinloch [25] zaproponował mechanizm adhezji, który jest najbliższy warunkom występującym w procesie tarcia. Połączenia adhezyjne powstają według czterech głównych mechanizmów:

1) mechanicznego blokowania, które zakłada występowanie adhezji na powierzchniach blokujących się nierówności; występuje ona np. w stykach polimerów i polimer – metal;

2) dyfuzji – atomy i cząsteczki mogą dyfundować przez powierzchnię międzyfazową styku adhezyjnego; ten typ adhezji najczęściej występuje w stykach polimerów i metali przy wysokich naciskach;

3) przenoszenia elektronów z jednego ciała do drugiego; przeniesione elektrony powodują utworzenie podwójnej warstwy o przeciwnych ładunkach elektrycznych; adhezja występuje w wyniku przyciągania elektrostatycznego;

4) adsorpcji fizycznej pomiędzy ciałami będącymi w styku adhezyjnym; są to słabe oddziaływania będące wynikiem występowania sił van der Waalsa.

Bowden i Rowe [26] badali adhezję powierzchni odgazowanych (10^{-6} Tor) przy tarcu; stwierdzili wzrost adhezji ze wzrostem temperatury powierzchni styku i jej obniżenie w obecności warstw powierzchniowych. Różnice adhezji styku twardych metali spowodowane są różnicami sprężystości materiałów; dla metali sprężystych adhezja jest mała. Adhezja rośnie ze wzrostem plastyczności metali. Tabor i współpracownicy [27] potwierdzili wyniki badań Bowdena i Rowe'a, stwierdzając, że o wielkości adhezji czystej powierzchni tarcia decyduje plastyczność utworzonego styku. Adhezja powierzchni tarcia metali sprężystych jest znacznie zmniejszona dodatkowo przez chropowatość powierzchni. Adhezja jest mniejsza dla metali z dużą ilością elektronów d i jest zależna od budowy sieci kryształu. Według Leszka [28], „intensywność” sczepienia adhezyjnego jest tym większa, im większa jest wymiana elektronów między powierzchniami tarcia i bardziej stabilna energetycznie konfiguracja elektronów. Pierwiastki z częściowo zapełnioną podpowłoką d w stanie izolowanym stabilizują się energetycznie kosztem przyjęcia lub utraty dodatkowych elektronów. Najwyższą atomową stabilność tych pierwiastków posiadają konfiguracje d^0 , d^5 i d^{10} , a wśród nich najwyższą stabilność ma d^5 . Trudności w wyjaśnieniu tribologicznych i adhezyjnych zachowań metali wynikają ze zmienności w tarcu trzech

czynników: powierzchni rzeczywistego styku, międzyfazowej siły wiązania i mechanicznych właściwości granicy faz.

W mechanicznym modelu siła adhezji wyrażona jest jako praca lub energia adhezji [J/m^2]. Jest to praca zewnętrzna potrzebna do rozdzielenia jednostkowej powierzchni połączonych powierzchni. Wiadomo, że w układzie tarciovym powierzchnie są chropowate i rzeczywisty styk zachodzi pomiędzy wierzchołkami nierówności. Powierzchnie są chropowate również w skali atomowej. Chropowatość powierzchni przysparza wiele trudności w analizie wyników pomiarów pracy adhezji i mikromechanicznych właściwości styku adhezyjnego. Analizy wymaga również zależność pracy adhezji od deformacji mikronierówności. Sprężysta kula, o promieniu R , ulega deformacji pod wpływem obciążenia (N); powierzchnia styku zwiększa się, na twardej, płaskiej powierzchni, zgodnie z prawem Hertza, nie występują wtedy między nimi siły przyciągania, a po ustąpieniu obciążenia powierzchnie oddzielają się swobodnie i powierzchnia powraca do swego poprzedniego stanu. Przy obciążeniu N promień obszaru odkształcenia w styku (a) jest wyrażany wzorem:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3RN}{4K}} \quad (48)$$

gdzie:

R – zastępczy promień kuli,

$R = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$; R_1, R_2 – promienie dwóch kul,

N – obciążenie,

K – stała materiałowa liczona ze wzoru:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left[\frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \right] \quad (49)$$

gdzie:

E_1, E_2 i ν_1, ν_2 są odpowiednio modułami Younga i współczynnikami Poissona obu materiałów będących w styku Hertza.

Moduł Younga E [N/m^2] jest stałą materiałową, zwaną modułem sprężystości podłużnej materiału. Według prawa Hooke'a, w zakresie małych odkształceń ciała, związki między naprężeniami a odpowiadającymi im odkształceniami są liniowe. W przypadku jednoosiowego stanu naprężenia zrealizowanego w osiowo rozciągającym pręcie prawo Hooke'a można wyrazić następującymi zależnościami:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (50)$$

$$\varepsilon' = -\nu \frac{\sigma}{E} \quad (51)$$

gdzie:

σ – naprężenie normalne w pręcie w $[\text{N/m}^2]$ obliczane według wzoru (25),

E – moduł Younga w $[\text{N/m}^2]$,

ε i ε' – odkształcenia liniowe; odpowiednio w kierunku wzdłużnym i poprzecznym pręta,

ν – materiałowa stała sprężystości zwana współczynnikiem (liczbą) przewężenia poprzecznego lub współczynnikiem Poissona ($\nu < 0,5$); jest to stosunek odkształcenia poprzecznego do wartości odkształcenia normalnego.

W przypadku występowania przyciągania między stykającymi się obciążanymi ciałami powierzchnia styku jest zawsze większa niż to wynika z równania Hertza. Występuje wtedy niezależna od obciążenia powierzchni styku, a nawet przy braku obciążenia określona siła adhezji.

W styku z udziałem adhezji:

- profil powierzchni jest całkiem inny niż w styku Hertza,
- powierzchnia styku jest także większa,
- ciała stałe oddzielają się nagle przy określonej powierzchni styku.

Do wyznaczania i analizy adhezji w styku pomiędzy sprężystymi kulą i nieodkształconą płaszczyzną są używane dwa podstawowe, teoretyczne modele adhezji.

Pierwszy, zaprezentowany przez Johnsona, Kendalla i Robertsa [29], znany jako model JKR, jest bardziej przydatny dla materiałów miękkich z niską energią powierzchniową, np. polimerów. Drugi zaproponowany przez Derjaguina i współpracowników [30], nazwany modelem DMT, jest bardziej przydatny dla twardszych materiałów z wysoką energią powierzchniową, np. dla metali.

Model JKR zakłada, że siły przyciągania w styku powodują sprężystą deformację kuli i zwiększenie powierzchni styku w znacznie większym stopniu niż przewiduje to teoria Hertza. Siły przyciągania występują jednak tylko w styku. Promień odkształcenia kuli w styku z płaską nieodkształcającą się powierzchnią w zależności od obciążenia N opisuje wzór:

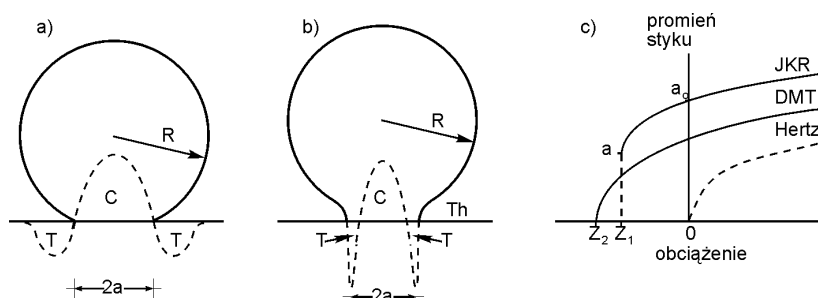
$$a^3 = \frac{R}{K} \left[N + 6\pi RW + \sqrt{12\pi RWN + (6\pi RW)^2} \right] \quad (52)$$

gdzie:

N, R, K – jak we wzorze (48),

$W = \Delta\gamma$ – praca adhezji, liczona według równania (44).

Kształt jednak jest całkiem inny niż ten zależny od odkształcenia hertzowskiego i wykazuje mały kołnierz wokół strefy styku (rys. 22b) [19]. Jeśli obciążenie zewnętrzne jest ujemne, przyciąganie występuje do pewnej krytycznej wartości siły, równej sile adhezji, przy której następuje nagłe rozdzielanie powierzchni, gdy występuje jeszcze pewna powierzchnia styku. Wtedy $a = 0,63a_0$, gdzie: a_0 to promień styku przy zerowym obciążeniu.



Rys. 22. Styk pomiędzy sprężystą kulą i sztywną płaszczyzną w obecności sił powierzchniowych: (---) naprężenia: T – rozciągające, C – ściskające; a) model DMT, b) model JKR, c) zmienna promienia styku w funkcji obciążenia [19]

Odpowiada to modelowi JKR [29], a siła rozdzielania Z jest wtedy równa:

$$Z = \frac{3}{2}(\pi \cdot R \cdot W) \quad (53)$$

Z równania (53) widać, że siła adhezji Z nie zależy od obciążenia, modułu Younga i promienia odkształcenia kuli, ale od swobodnej energii powierzchniowej. Siła ta jest porównywalna, ale mniejsza niż obliczona z modelu DMT. W modelu DMT pod wpływem działania sił przyciągających kula jest deformowana zgodnie z równaniem Hertza dla odkształcenia sprężystego powierzchni kulistych. Siły przyciągania materiału oddziałują poza stykiem na ograniczonej powierzchni.

Model DMT ma zastosowanie w przypadku, gdy promienie kuli R i W są małe, a równoważny moduł sprężystości Younga E obu powierzchni będących w styku adhezyjnym jest duży.

Podobnie jak w modelu JKR pod wpływem przyłożonego obciążenia zewnętrznego (N), zwiększa się powierzchnia styku. Ponieważ wszystkie odkształcenia w tym modelu są odwracalne, powierzchnia powraca do jej poprzedniego stanu, kiedy siła rozdzielająca jest usunięta. Jeśli przy występowaniu adhezji przyłożone jest ujemne obciążenie lub siła, to powierzchnia styku maleje i siła rozdzielania szczipionych adhezyjnie powierzchni osiąga wartość maksymalną, gdy powierzchnia styku osiąga zero. Siła potrzebna do całkowitego rozdzielania połączenia adhezyjnego Z w modelu DMT jest opisana wzorem:

$$Z = 2\pi \cdot R \cdot W \quad (54)$$

Analiza DMT zakłada, że odkształcenie nie jest modyfikowane przez siły powierzchniowe. Jednakże w ciele stałym o wysokiej sprężystości takie zmiany grają największą rolę w odkształceniu i zachowaniu adhezyjnym.

Ponieważ wartości energii powierzchniowych ciał stałych nie są znane z dostatecznie dużą dokładnością, trudno rozróżnić, który model jest bardziej przystający do badanej adhezji. Możemy tylko uznać, że adhezja określana siłą rozdzielania mieści się w granicach:

$$Z = (1,5 \div 2) \cdot \pi \cdot R \cdot W \quad (55)$$

Energia zrywania połączenia adhezyjnego zależy od szybkości rozdzielania. Jeśli szybkość rozdzielania połączeń adhezyjnych rośnie, dodatkowa energia jest rozpraszana i wartość $\Delta\gamma$ może być dużo większa. W wielu praktycznych sytuacjach występuje różnica pomiędzy wartościami obciążenia i odciążenia (rozdzielenia) powierzchni styku. Zjawisko to zwane jest histerezą adhezji i oznacza, że aby rozdzielić powierzchnie musi być wykonana większa praca niż przy ich połączeniu w procesie adhezji (tzw. pętla histerezy). Większość rzeczywistych procesów adhezji i zwilżania odbywa się z histerezą, czyli rozpraszaniem energii.

Zjawisko to jest związane z lawinowym zwiększaniem się nowych połączeń adhezyjnych powstających w wyniku uwolnienia energii przy rozrywaniu połączenia adhezyjnego. W styku statycznym, jak również i w kinetycznym występuje rozpraszanie (dyssypacja) energii, towarzyszące histerezie. Histereza adhezyjna jest „nieodwracalną” częścią energii adhezji rozpraszanej podczas procesu odciążenia styku adhezyjnego.

Energia albo praca wykonana przy rozdzielaniu dwóch powierzchni będących w styku adhezyjnym jest większa niż przy tworzeniu styku adhezyjnego: $W_R > W_A$ albo $\Delta W = (W_R - W_A) > 0$. W_R i W_A są energiami adhezji odpowiednio przy rozdzielaniu i tworzeniu połączenia adhezyjnego [31–36].

Histereza adhezji występuje w tarciu tocznym i w styku materiałów lepkosprężystych, w czasie cykli obciążenia – odciążenia, czyli adhezji – dekohezji. W przypadkach styków: ciało stałe – ciało stałe histereza jest generalnie związana z deformacją lepkosprężystą fazy stałej albo plastycznymi deformacjami lokalnie stykających się nierówności. Z histerezą mechaniczną spotykamy się w mechanicznej nieodwracalności wewnętrznych procesów adhezji/dekohezji, a z histerezą chemiczną – w chemicznej nieodwracalności zmian w organicznych warstwach powierzchniowych związanych z reorganizacją cząsteczek.

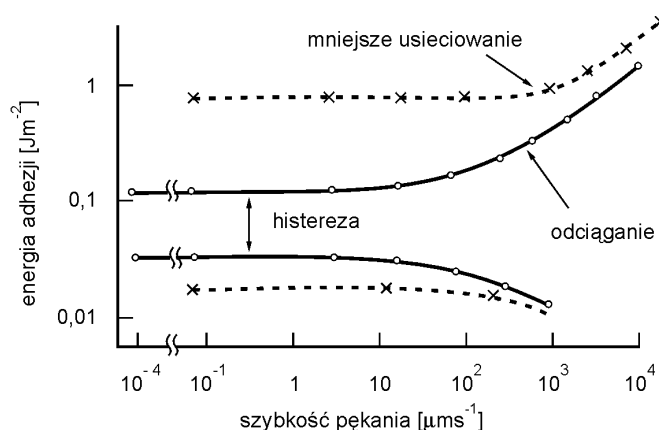
1. Histereza mechaniczna spowodowana jest nieodwracalnością wielu mechanicznych wewnętrznych procesów adhezji/dekohezji.

2. Histereza chemiczna spowodowana jest wewnętrzną chemiczną nieodwracalnością zjawisk na powierzchni, gdzie, aby doszło do przejścia przez jakikolwiek proces adhezji/dekohezji lub zwilżania/osuszania, niezbędny jest pewien skończony okres.

Dla uproszczenia, dla jakiegokolwiek procesu takiego, jak adhezja/dekohezja, obciążanie/odciążanie, łączenie/rozłączenie, posuwanie naprzód/cofanie, zwilżanie/osuszanie, będziemy ogólnie używać terminu zbliżanie/separacja. Tak jak będzie to przedyskutowane poniżej, z powodu naturalnych ograniczeń takich, jak skończony czas i skończona sprężystość materiałów, większość cykli typu zbliżanie/separacja jest termodynamicznie nieodwracalna i występuje rozpraszanie energii.

Poprzez nieodwracalność termodynamiczną będziemy rozumieć to, że nie można przejść przez cykl zbliżanie/separacja poprzez ciągłą serię stanów równowagowych, ponieważ niektóre z nich są związane ze spontanicznymi – i dlatego termodynamicznie nieodwracalnymi – niestabilnościami i przejściami. Istotne jest, iż ta nieodwracalność nie znaczy, że powierzchnia musi być uszkodzana albo musi zostać w jakikolwiek sposób zmieniona lub konfiguracja cząsteczkowa jest inna na koniec niż była na początku cyklu. Energia zawsze jest rozpraszana w formie ciepła.

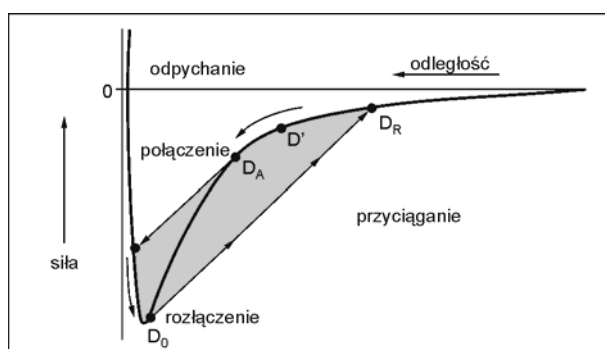
Podczas takich przejść równowagi mechaniczne i/lub chemiczne nie występują. W wielu przypadkach nieobecność tych dwóch równowag może być wzajemnie ciągle (dyskretnie) powiązana ze sobą lub mogą mieć miejsce w tym samym czasie. Może tam wystąpić także brak równowagi termicznej. Na rys. 23 pokazana jest histereza połączenia adhezyjnego gumy ze szkłem, obserwowana dla zależności energii adhezji od szybkości pęknięcia złącza adhezyjnego.



Rys. 23. Histereza adhezyjna przy styku gumowej kuli z płaską powierzchnią ze szkła [32]

Dolna ciągła krzywa pokazuje wyniki uzyskane przy tworzeniu styku adhezyjnego. Przy rozdzielaniu z liniową szybkością pęknięcia połączenia w zakresie $10^{-4} \div 10 \mu\text{m/s}$ (górna linia ciągła) energia rozrywania połączenia jest stała, jednak zdecydowanie rośnie powyżej wartości $10 \mu\text{m/s}$ [37]. Ze wzrostem prędkości rozdzielania rośnie wielkość pracy niezbędnej do rozdzielenia połączenia. Linie przerywane pokazują krzywe tworzenia i rozrywania połączenia adhezyjnego gumy mniej usieciowanej, histeresa jest wtedy dużo większa.

Dwie stałe powierzchnie odległe o D (rys. 24) oddziałują na siebie przyciągająco.



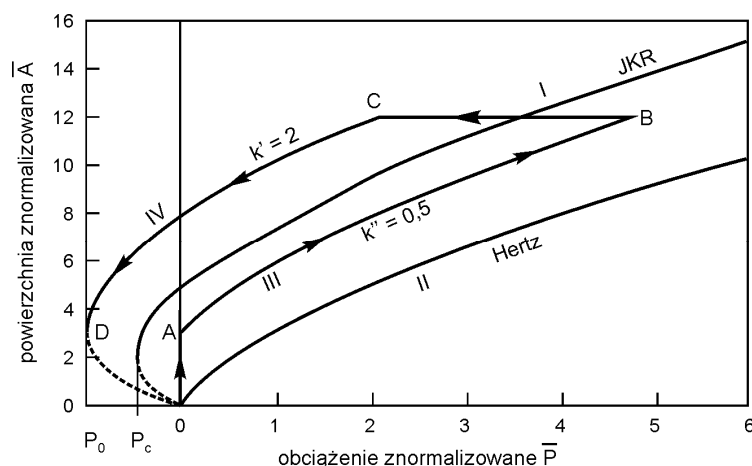
Rys. 24. Histeresa adhezyjna [37]

Przy zbliżaniu i rozdzielaniu powierzchni występują mechaniczne niestabilności przy pewnej skończonej odległości rozdzielającej D_A , od której obie powierzchnie nagle skokowo, spontanicznie tworzą styk adhezyjny, a także rozdzielanie styku adhezyjnego występuje spontanicznie w odległości pomiędzy D_0 i D_R . Takie spontaniczne skoki występują na poziomach makroskopowych i atomowych. Mechaniczne niestabilności nie mają miejsca, jeżeli siły przyciągania są słabe albo materiał między powierzchniami i powierzchnie są bardzo sztywne. Zwykle takie warunki nie występują i cykl adhezji/dekohezji jest historyczny; nieważne, jak gładka jest powierzchnia, jak doskonale sprężysty jest materiał i jak wolno powierzchnie zbliżają się do siebie (również poprzez materiał między nimi). Teraz każde spontaniczne, termicznie wywołane wahanie będzie zmieniać położenie powierzchni od stanu w separacji do stanu w styku i *vice versa*. Podczas wystarczająco długiego okresu powierzchnie będą poruszały się w przód i w tył, próbując całą rozdzielającą je przestrzeń.

Histerezę chemiczną od mechanicznej odróżnia to, że podczas chemicznej histerazy ugrupowania cząsteczek na powierzchni są inne podczas separacji i inne podczas zbliżania. Jednak, tak jak w przypadku histerazy mechanicznej, gdyby cykl miał być przeprowadzony nieskończenie wolno, to powinien być odwracalny. Otrzymany rozkład definiuje termodynamiczny stan równowagi układu. W histerezie chemicznej, kiedy dochodzi do styku pomiędzy dwiema

powierzchniami, to następuje relaksacja cząsteczek na granicy faz i/lub ich przegrupowanie do nowej konfiguracji równowagowej, która jest inna od tej, kiedy powierzchnie są izolowane. Te przegrupowania mogą powodować proste, pozycyjne lub orientacyjne zmiany w położeniu lub ułożeniu cząsteczek na powierzchni, które mają miejsce, kiedy cząsteczki dwóch homopolimerowych powierzchni wolno mieszają się poprzez dyfuzję lub pełzanie. W bardziej złożonych sytuacjach cząsteczki, które wcześniej były głębiej pod warstwą powierzchniową, mogą pojawiać się i wymieszać na granicy faz. Zwykle ma to miejsce w przypadku powierzchni, których cząsteczki posiadają grupy zarazem polarne i niepolarne, np. powierzchnie kopolimerów, środków powierzchniowo czynnych i protein. Wszystkie te efekty powodują wzrost adhezji lub kohezji powierzchni pozostających w styku.

Pętla histerezy powstająca w wyniku odkształcenia niesprężystego pokazana jest na rys. 25 [31–32], na wykresie zależności znormalizowanej powierzchni styku ($\bar{A} = \pi a^2$) od przyłożonego znormalizowanego obciążenia ($\bar{P} = \frac{N}{\pi WR}$).



Rys. 25. Zależność średnicy kontaktu adhezyjnego od obciążenia. I – odwracalna wg modelu JKR; II – kontakt Hertza (bez adhezji); III, IV – pętla histerezy adhezyjnej [33]

Krzywa I na rys. 25 przedstawia odwracalną adhezję według modelu JKR; obciążenie rozerwania adhezyjnego wynosi $-P_c$, a w stanie równowagi szybkość uwalniania energii sprężystej (G') jest równa pracy adhezji wykonanej przy rozdzieleniu powierzchni połączenia ($G' = W$). W adhezji nieodwracalnej część tej energii (α) jest rozpraszana, więc przy rozdzieleniu (powierzchnia styku maleje) uwalniana energia przewyższa tę rozpraszaną i jest równa sumie energii rozpraszananej i pracy adhezji:

$$G' = W + \alpha \cdot G' \quad (56)$$

Pozorna praca adhezji jest równa:

$$W' = G' = \frac{W}{(1 - \alpha)} = k'W \quad k' > 1 \quad (57)$$

Podczas łączenia powierzchni w procesie adhezji (krzywa III) powierzchnia styku rośnie i G zmienia znak; rozpraszanie energii nie występuje. Jest ona zużyta na tworzenie połączenia adhezyjnego.

$$-G'' = -W + \alpha \cdot G'' \quad (58)$$

Pozorna praca adhezji jest mniejsza i wyrażona wzorem:

$$W'' = W(1 + \alpha) = k'' \quad k'' < 1 \quad (59)$$

Przy wzroście obciążenia w styku zwiększa się średnica styku (od A do B) z efektywną pracą adhezji pomniejszoną o k'' ; początkowe przyłożone zmniejszające się siły odciągające przy rozdzielaniu powierzchni nie powodują zmniejszenia średnicy styku (do punktu C).

Zmniejszenie obciążenia rozdzielającego powierzchnie powoduje, że efektywna (rzeczywista) praca adhezji jest zwiększona przez czynnik k' . Wielkość powierzchni styku pozostaje niezmienną do momentu, gdy krzywa IV osiągnie punkt C.

Dalsze zmniejszanie obciążenia powoduje rozłączenie połączenia adhezyjnego (punkt D) przy sile odciągającej P_0 znacznie większej niż w przypadku odwracalnego procesu przyciąganie – odciąganie ($P_0 > P_c$).

W tarciu tocznym pary tarciove ulegają w styku cyklicznemu obciążeniu i odciążeniu [36]. W procesie docisku jest wykonana praca, a po uwolnieniu nacisku praca ta jest odzyskiwana. Jeśli materiał byłby doskonale sprężysty, to proces ten byłby całkowicie odwracalny; w efekcie nie występowałby żaden opór toczenia. Jednak nigdy nie ma tam procesu całkowicie odwracalnego w cyklu obciążenie – odciążenie. W efekcie występuje rozproszenie energii, gdyż energia przejęta przez materiał nie jest magazynowana w nim całkowicie. Zjawisko to znane jest jako histereza sprężystości. Histereza sprężystości definiowana jest jako stosunek energii rozproszonej w cyklu (α) do maksymalnej energii odkształcenia sprężystego. Jej wartość jest mała dla styków metali (zwykle mniej niż 1%), zaś dla styków z materiałami lepkosprężystymi – duża.

Efekt histerezyjny rośnie ze wzrostem prędkości toczenia, nacisku i objętości odkształcanego sprężyste materiału. Energia jest rozpraszana głównie w postaci ciepła.

W warunkach odkształcenia Hertza bez adhezji dwie powierzchnie kuli jako model odpowiadający w rzeczywistości stykowi wierzchołków nierówności o promieniach R_1 i R_2 ulegają odkształceniu pod wpływem obciążenia normalnego ściskającego N (rys. 26) tak, że promień styku a i powierzchnia A są zależne od obciążenia N zgodnie z:

$$a^3 = \frac{3}{4} \cdot \frac{NR}{K} = \frac{3}{4} \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \cdot \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \cdot N \quad (60)$$

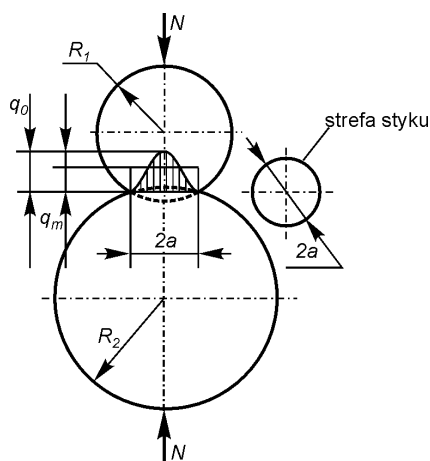
gdzie:

N, K, E_1, E_2, ν_1 i ν_2 – jak we wzorze (52),

$$R = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (61)$$

dla dwóch kul o promieniach R_1 i R_2 .

W tych warunkach siła T powinna być proporcjonalna do $N^{\frac{2}{3}}$, podczas gdy w warunkach JKR siła tarcia powinna być proporcjonalna do powierzchni A , jak wykazano w dalszych rozważaniach.



Rys. 26. Styk tarciowy dwóch kul [36]

Podobnie jak w styku kula – płaska powierzchnia, w styku kula – kula z udziałem adhezji występują te same konsekwencje istnienia sił adhezji:

- profile powierzchni są całkiem inne od profilu Hertza,
- powierzchnia styku przy danym obciążeniu jest większa od powierzchni występującej w warunkach hertzowskich,
- będące w styku ciała stałe są rozdzielane nagle od siebie, kiedy powierzchnia styku a spełnia warunek: $a = 0,40a_0$, gdzie: a_0 – powierzchnia styku przy zerowym przyłożonym zewnętrznym obciążeniu.

Szczegółowa analiza teorii JKR dla styku dwóch sprężystych kul jest przeprowadzona w pracy [36].

Całkowita energia układu jest sumą trzech składowych: zakumulowanej energii sprężystości, energii potencjalnej wynikającej z obciążenia mechanicznego i energii powierzchniowej. W utworzeniu płaszczyzny styku o promieniu a odgrywają rolę zarówno jednostkowe naprężenia ściskające, jak i naprężenia rozciągające.

Dokładne określenie warunków równowagi pomiędzy zetkniętymi, sprężystymi kulami wyznaczono, obliczając całkowitą energię układu w zależności od obciążenia N styku. Dla stanu stabilnej równowagi wartość obciążenia mechanicznego P_1 jest równa:

$$P_1 = N + 3\pi \cdot R \cdot W + \sqrt{6\pi \cdot R \cdot N \cdot W + (3\pi \cdot R \cdot W)^2} \quad (62)$$

Z równania tego widać, że całkowite obciążenie mechaniczne P_1 działające pomiędzy dwoma sprężystymi ciałami, których praca adhezji wynosi W , jest większa od obciążenia mechanicznego oznaczanego przez Hertza jako N .

Promień płaszczyzny styku dwóch kul opisuje równanie:

$$a^3 = \frac{R}{K} \left[N + 3\pi WR + \sqrt{6\pi WRN + (3\pi WR)^2} \right] \quad (63)$$

Przy zerowym obciążeniu promień powierzchni styku:

$$a_0^3 = \frac{6\pi \cdot W \cdot R^2}{K} \quad (64)$$

Rozważane tutaj modele dotyczą małych obciążeń dla gładkich powierzchni tarcia; wtedy siła tarcia jest najbardziej zależna od powierzchni tarcia. Udział adhezji w sile tarcia jest największy przy obciążeniach bliskich zeru w modelu JKR [39], podczas gdy w styku tarciovym odkształcanym sprężystości (według Hertza) siła tarcia jest mniejsza, a bardzo mała według definicji Amontonsa.

Gdy obciążenie rośnie, udział składowej adhezyjnej w sile tarcia maleje; krzywe JKR i Hertza od pewnego obciążenia pokrywają się. W tym zakresie obciążeń wpływ obciążenia przewyższa wpływ powierzchni na wielkość siły tarcia. Przy bardzo dużych obciążeniach widoczny jest wyraźny udział obciążenia w sile tarcia; spełnione jest wtedy prawo Amontonsa. Dla gładkich powierzchni nacisk na powierzchni styku tarciowego nie rośnie tak szybko jak obciążenie. Kiedy obciążenie rośnie, powierzchnia jest deformowana i powierzchnia styku również rośnie, co spowalnia wzrost nacisków.

Chropowatość powierzchni zmienia inaczej wielkość siły tarcia w zakresie małych obciążeń. Dla styku hertzowskiego np. materiałów o dwóch różnych współczynnikach sprężystości k_1 i k_2 ($k_{1,2} = \frac{1 - \nu_{1,2}^2}{\pi E_{1,2}}$) z zależności siły tarcia od

obciążenia otrzymano dwie różne krzywe, co dowodzi, że niepowierzchniowe właściwości materiałów mają wpływ na międzyfazowe zjawiska tarciove. Generalnie dla powierzchni chropowatych krzywe tarcia materiałów sprężystych (odkształcenia Hertza) są poniżej krzywej Amontonsa, odwrotnie niż w tarcii powierzchni gładkich.

Wpływ chropowatości powierzchni na adhezję był badany przez Fullera i Tabora [40] przy wykorzystaniu modelu JKR. Dla sprężystych powierzchni chropowatych zaproponowano bezwymiarowy parametr Θ określający adhezję dla twardych powierzchni, które nie są molekularnie czyste i mają duży moduł sprężystości:

$$\Theta = \frac{E\sigma_s}{\Delta\gamma} \left(\frac{\sigma_s}{R} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (65)$$

gdzie:

σ_s – odchylenie standardowe wysokości nierówności,

R – średni promień nierówności,

Przy $\Theta > 10$ adhezja zmniejsza się do bardzo małej wartości. Z analizy tych zależności widać, że nawet przy dużej wartości sił adhezji występujących w atomowo czystych powierzchniach ciała stałego, adhezja w styku powierzchni chropowatych jest mała.

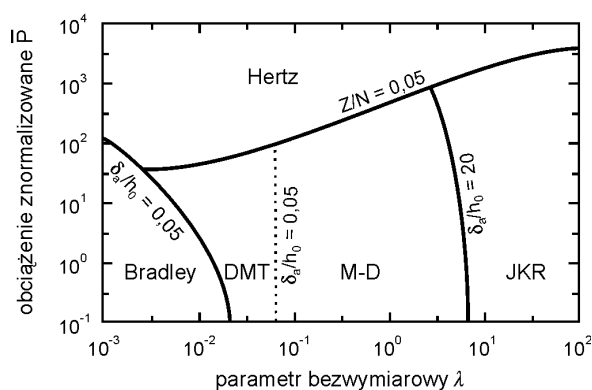
Duża adhezja może natomiast występować dla powierzchni chropowatych, odkształconych plastycznie. Dla porównania, mała adhezja jest pomiędzy powierzchniami dwóch powierzchni węgla tytanu, a duża w styku powierzchni TiC z czystą miedzią. Decydujący wpływ na parametr adhezji opisany wzorem (65) w styku plastycznym powierzchni chropowatych ma twardość, inaczej niż w przypadku styku sprężystego, gdzie o adhezji decydują moduły sprężystości i siła adhezji powierzchni styku. Dla czystych powierzchni same siły

powierzchniowe są zdolne zainicjować odkształcenie plastyczne. Monowarstwa tlenu obniża adhezję, ale nie zmienia zachowania odkształcającego. Warstwa tlenku o grubości ok. 5 nm bardzo obniża odkształcenie plastyczne leżące pod nią metalu. Gdy odkształcona powierzchnia zmniejsza się, nacisk powodujący odkształcenie plastyczne powierzchni rośnie; dla odkształconej powierzchni o średnicy rzędu 100 nm twardość materiału powierzchni może być 3–4 razy większa niż twardość materiału podłoża.

Oba teoretyczne rozwiązania – JKR i DMT – były i są wykorzystywane w badaniach problemów, w których dochodzi do sprężystych deformacji w czasie styku skondensowanych faz. W jednych przypadkach wyniki doświadczalne potwierdzają teorię JKR, a w innych przypadkach teorię DMT. Szczegółowe informacje na ten temat zawarte są w publikacji [38]. Obie teorie opisują dwa krańcowe przypadki zjawiska adhezji. Problemy związane z teoretycznym opisem adhezji pomiędzy sprężystymi ciałami można tylko rozwiązać, wiążąc siły wynikające z oddziaływań międzymolekularnych z podstawami mechaniki powstawania adhezyjnego styku.

Sprzeczności pomiędzy teoriami JKR i DMT wynikają z różnych założeń odnośnie do umiejscowienia działania sił międzyfazowych, odpowiedzialnych za utworzenie styku. Johnson i współpracownicy założyli, że siły determinujące adhezję i wielkość sprężystych odkształceń działają tylko w płaszczyźnie styku, natomiast według Derjaguina, siły te działają również na zewnątrz płaszczyzny styku. Z obu teoretycznych modeli wynika, że siły zlepienia sprężystej kulki z płaską powierzchnią nie zależą od współczynnika sprężystości kuli (modułu Younga), a równania opisujące tę zależność, (53) i (54), różnią się jedynie współczynnikami.

Johnson [32], wykorzystując model Maugisa-Dugdale'a [41], opracował zakresy stosowalności poszczególnych teorii adhezji: kula – płaska powierzchnia. Zakresy te przedstawiono są na rys. 27, na płaszczyźnie o współrzędnych znormalizowanego obciążenia \bar{P} i bezwymiarowego parametru λ .



Rys. 27. Zakresy stosowalności poszczególnych teorii adhezji [38]

Zredukowane obciążenie określone jest wzorem:

$$\bar{P} = \frac{N}{\pi WR} \quad (66)$$

gdzie:

N – obciążenie mechaniczne.

Wielkość \bar{P} jest to stosunek sił wynikających z obciążenia mechanicznego do międzymolekularnych sił odpychających. N – obciążenie netto, powodujące naprężenia w styku, składa się z dwóch sił: P_1 – obciążenia mechanicznego w obecności adhezji i Z – siły adhezji przy danym obciążeniu. Przy założeniu, że udział adhezji jest mały (poniżej 5%), wykreślono granicę $\frac{Z}{N} = 0,05$, powyżej której występuje obszar mechaniki Hertza. Przy wystarczająco wysokich wartościach \bar{P} siła adhezji Z jest nieznaczną i wtedy mechanika styku opisana jest za pomocą teorii Hertza. Parametr sprężystości (μ i alternatywny λ ; $\lambda = 1,16 \mu$) jest miarą wielkości odkształceń sprężystych w punkcie rozdzielania, spowodowanych siłami powierzchniowymi, lub jako stosunek tych sprężystych odkształceń do zakresu sił powierzchniowych powodujących te odkształcenia:

$$\lambda = 1,16\mu = \frac{2\sigma_0}{\left(\frac{\pi WE^2}{R}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (67)$$

gdzie:

σ_0 – rozkład naprężeń na granicy płaszczyzny styku.

Zakłada się, że z powodu występowania sił adhezji intensywność naprężeń (σ_0) jest stała, aż do momentu rozdzielania powierzchni na odległość h_0 , powyżej której spada ona do zera, a jej wielkość wyraża zależność: $W = \sigma_0 h_0$.

Z analizy przeprowadzonej przez Maugisa [41] wynika, że teorię JKR stosuje się, gdy sprężyste deformacje powierzchni wywołane siłami adhezji są duże w porównaniu z ich efektywnym zakresem działania h_0 , tj. kiedy $h_0 = 0,97z_0$; z_0 – najmniejsza odległość, na jaką mogą się zbliżyć do siebie dwa krystaliczne ciała (według Dierjaguina dla kryształów $h_0 = 4\text{Å}$).

Strefa stosowalności teorii JKR występuje przy największych wartościach λ i $\frac{\delta_a}{h_0} \gg 1$, δ_a jest głębokością odkształcenia sprężystego.

Zakres stosowalności teorii DMT stanowi część zakresu stosowalności teorii Maugisa-Dugdale'a [41], w której sprężyste deformacje spowodowane siłami

powierzchniowymi są małe w porównaniu z ich zakresem. W tym przypadku spełniona musi być zależność: $\frac{\delta_a}{h_0} \approx 0,05$.

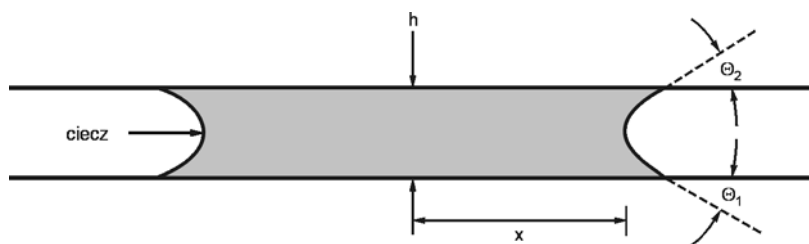
W przypadku materiałów, dla których wielkość sprężystego odkształcenia pod wpływem obciążenia mechanicznego jest mniejsza od zasięgu działania sił powierzchniowych, stosuje się określenie: materiały sztywne. Stosowana jest do nich teoria Bradleya. Wtedy powierzchnie ciał są dostatecznie oddalone od siebie i w czasie styku nie obserwuje się sprężystych odkształceń; wówczas $\delta_a = 0$.

Z analizy przeprowadzonej przez Johnsona wynika, że teoria Maugisa-Dugdale'a stosuje się w zakresie od 10^{-3} do $10^{-2} \lambda$, a dla układów o bezwymiarowym parametrze $\lambda > 6$ (lub $\mu > 15$) bardziej odpowiednia jest teoria JKR.

Homola i współpracownicy [42], stosując do badań aparat do pomiaru sił powierzchniowych, rozszerzyli model JKR również dla warunków dynamicznych dla dwóch powierzchni w styku ślizgowym przy małych prędkościach. W warunkach dynamicznych, kiedy powierzchnie ślizgały się wzajemnie i przedzielone były cienką warstwą cieczy, adhezja była minimalna. Wartości krytycznego naprężenia ścinającego S_C dla cieczy zależą przede wszystkim od liczby warstw n i, przy małych wartościach, są w dużym stopniu niezależne od obciążenia i prędkości ślizgania. Dla danego n siła ścinania jest proporcjonalna do powierzchni rzeczywistego styku, zgodnie z równaniem (3).

3.3. WPŁYW MENISKÓW NA TARCIE

Inny rodzaj przyciągania się dwóch powierzchni ciała stałego występuje, gdy ciecz zwilża obie powierzchnie ciała stałego, tworząc kołowy menisk przedstawiony na rys. 28; występujące wtedy ciśnienie Laplace'a oraz lepkość cieczy powodują również przyciąganie tych powierzchni.



Rys. 28. Menisk cieczy pomiędzy dwiema płaskimi powierzchniami [8]

Ciśnienie kapilarne Laplace'a spowodowane napięciem powierzchniowym cieczy przyciąga płaskie powierzchnie dwóch ciał stałych, i dla określonej objętości cieczy jego wartość obliczamy za pomocą wzoru:

$$P_L = \frac{2\gamma_L(\cos\Theta_1 + \cos\Theta_2)}{h} \quad (68)$$

gdzie:

Θ_1 i Θ_2 – kąty styku ciecz – ciało stałe,

γ_L – napięcie powierzchniowe cieczy,

h – grubość warstwy cieczy.

Ponieważ $P_L = \frac{F}{A_m}$, siłę F potrzebną do rozdzielenia powierzchni można

obliczyć ze wzoru:

$$F = \frac{2\gamma_L \cdot A_m(\cos\Theta_1 + \cos\Theta_2)}{h} \quad (69)$$

gdzie:

A_m – powierzchnia cieczy pod meniskiem.

Siła F może być bardzo duża, jeśli warstwa jest cienka. Również, jeśli w procesie tarcia dwóch powierzchni uczestniczy bardzo cienka warstwa środka smarowego, to ma ona również bardzo duży wpływ na wielkości występujących między nimi sił przyciągania (adhezji). Stwierdzili to Mc Farlan i Tabor [43]; adhezja bardzo rośnie, kiedy cienka warstwa cieczy wypełnia przestrzeń pomiędzy powierzchniami ciał stałych styku tarciovego. Wielkość tej siły wyraża wzór, który uwzględnia objętość V cieczy w menisku:

$$F = \frac{2\gamma_L V \cos\Theta}{h^2} \quad (70)$$

gdzie:

$\Theta = \Theta_1 = \Theta_2$ – kąt styku ciecz – ciało stałe.

Praca adhezji z udziałem warstwy cieczy jest to zmiana energii na rozdzielenie powierzchni ciał stałych A i B w cieczy L [44] wyrażona wzorem:

$$W_{ABL} = \gamma_{AL} + \gamma_{BL} - \gamma_{AB} \quad (71)$$

jeśli ciecz jest w próżni, wtedy:

$$W_{ABL} \rightarrow W_{AB}, \quad \gamma_{AL} \rightarrow \gamma_A, \quad \gamma_{BL} \rightarrow \gamma_B$$

Dla międzyfazy ciało stałe – ciecz energia powierzchniowa oznaczana jest przez γ_{SL} i wtedy:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - W_{SL} \quad (72)$$

Jeżeli uwzględnimy deformację kropli cieczy L na płaskiej powierzchni ciała stałego A w atmosferze gazu G, wtedy końcowa całkowita energia powierzchni układu wynosi:

$$W_{cal} = \gamma_{LG} \cdot (A_c + A_s) - W_{AGL} \cdot A_s \quad (73)$$

gdzie:

A_c – powierzchnia krzywizny kropli,

A_s – powierzchnia ciała stałego pod kroplą.

W stanie równowagi:

$$\gamma_{LG}(dA_c + dA_s) - W_{AGL} dA_s = 0 \quad (74)$$

dla kropli o stałej objętości: $\frac{dA_c}{dA_s} = \cos \Theta$, w stanie równowagi $\Theta = \Theta_0$, a zatem:

$$W_{AGL} = \gamma_{LG}(1 + \cos \Theta) = \gamma_{AG} + \gamma_{LG} - \gamma_{AL} \quad (75)$$

albo

$$\gamma_{AL} + \gamma_{LG} \cos \Theta_0 = \gamma_{AG} \quad (76)$$

Jeśli medium jest atmosferą obojętną, wtedy energię adhezji wyrażają odpowiednio równania Younga i Dupr e:

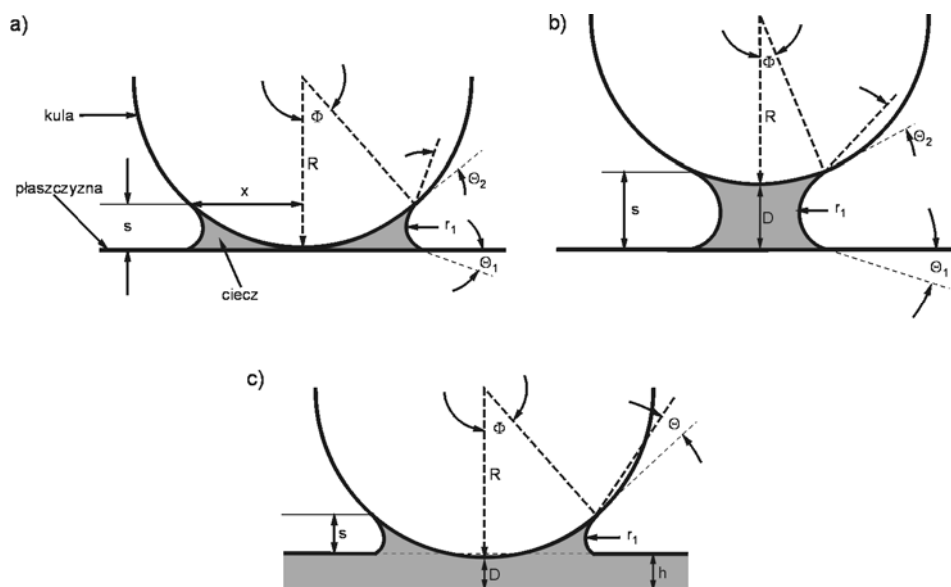
$$W_{AL} = \gamma_L(1 + \cos \Theta_0) \quad (77)$$

$$\gamma_{AL} + \gamma_L \cos \Theta_0 = \gamma_A \quad (78)$$

Wielkość adhezji zależy od napięcia powierzchniowego cieczy i nie zależy od grubości warstwy, jeśli styk jest pomiędzy kulą i płaszczyzną (rys. 29) [8].

W przypadku mikrostryków pomiędzy wierzchołkami nierówności i płaszczyzną lub pomiędzy dwoma wierzchołkami nierówności, rozważanymi modelowo (wierzchołki nierówności jako kule), mogą występować trzy różne przypadki tworzenia menisków. Są to – jak przedstawiono na rysunku 29 – kula na powierzchni (29a), kula blisko powierzchni (29b) i kula blisko powierzchni z ciągłą warstwą cieczy (29c). W przypadku pierwszym (29a), wychodząc z równania ciśnienia Laplace’a działającego w przekroju menisku, siła przyciągania Laplace’a równa się:

$$F_L = P_L A_m = \frac{\gamma_L A_m}{r_1} \quad (79)$$



Rys. 29. Tworzenie menisków kondensującej cieczy między powierzchniami płaszczyzny i kuli pozostających w kontakcie: a) bezpośrednim, b) bardzo bliskim, c) bliskim z utworzeniem warstwy cieczy [8]

ponieważ wysokość menisku wynosi:

$$S = r_1 (\cos \Theta_1 + \cos \Theta_2) \quad \text{i} \quad A_m = \pi x^2 \sim 2\pi R S \quad (80)$$

gdzie:

r_1 – promień wklęsłego menisku cieczy styku kula płaska powierzchnia,

A_m – powierzchnia ciała stałego pod meniskiem.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad \text{– dla styku dwóch kul o promieniach } R_1 \text{ i } R_2$$

$$F_L = 2\pi R \gamma_L (\cos \Theta_1 + \cos \Theta_2) \quad (81)$$

Jeśli $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$, wtedy:

$$F_L = 4\pi \gamma_L R \cos \Theta \quad (82)$$

F_L jest niezależne od ilości cieczy w menisku. Drugi składnik siły adhezji F_T jest zależny od występującego napięcia powierzchniowego wokół obwodu menisku; jego wielkość wyraża wzór:

$$F_T = 2\pi R \gamma_L \sin \phi \sin(\phi + \Theta) \quad (83)$$

Składnik ten jest zawsze mały, ponieważ kąt ϕ jest mały w porównaniu do wartości ciśnienia Laplace'a, z wyjątkiem, kiedy oba kąty ϕ i Θ są duże (bliskie 90°).

Siła adhezji menisku jest równa:

$$F_m = F_L + F_T \quad (84)$$

Jeżeli F_T jest małe, wtedy

$$F_m = F_L = 4\pi R \gamma_L \cos \Theta \quad (85)$$

W analizowanym styku należy także uwzględnić oddziaływanie adhezyjne ciało – ciało stałe, obliczone zgodnie z modelem JKR lub DMT:

$$F_m = F_L + F_a \quad (86)$$

Jeśli w styku występuje adhezja według modelu DMT, wtedy:

$$F_m = 4\pi R \gamma_L \cos \Theta + 2\pi R \Delta \gamma \quad (87)$$

ponieważ $\Delta \gamma = 2\gamma_{SL}$

$$F_m = 4\pi R (\gamma_L \cos \Theta + \gamma_{SL}) \quad (88)$$

gdzie:

γ_{SL} – napięcie powierzchniowe na granicy ciało stałe – ciecz.

Dla przypadku (29b) – kula blisko powierzchni rozdzielona cieczą z meniskiem o grubości D – siła przyciągania jest, jak we wzorze:

$$F_L = \frac{2\pi R \gamma_L (\cos \Theta_1 + \cos \Theta_2)}{\left(1 + \frac{D}{S}\right)} \quad (89)$$

Maksymalne przyciąganie występuje, gdy $D = 0$ i wtedy równanie powyższe jest takie samo jak w przypadku (29a) i w trzecim analizowanym przypadku (29c). W tym styku $\Theta_2 = \Theta$, a $\Theta_1 = 0$.

$$F_L = 2\pi R \gamma_L (1 + \cos \Theta) \quad (90)$$

Ze wzoru tego widać, że dla skończonej grubości warstwy (D) cieczy F_L jest niezależna od tej grubości.

Dyskutowane siły oddziaływania menisków występują w stanach równowagowych. W procesie tarcia w styku międzyfazowym nie występuje stan równowagi. Przepływająca ciecz powoduje wzrost powierzchni menisku, co zwiększa siły menisku, aż do osiągnięcia równowagi. Tym tłumaczy się obserwowany eksperymentalnie wzrost do stałej wartości w skończonym czasie siły adhezji w styku powierzchni tarcia przez pośrednią ciecz.

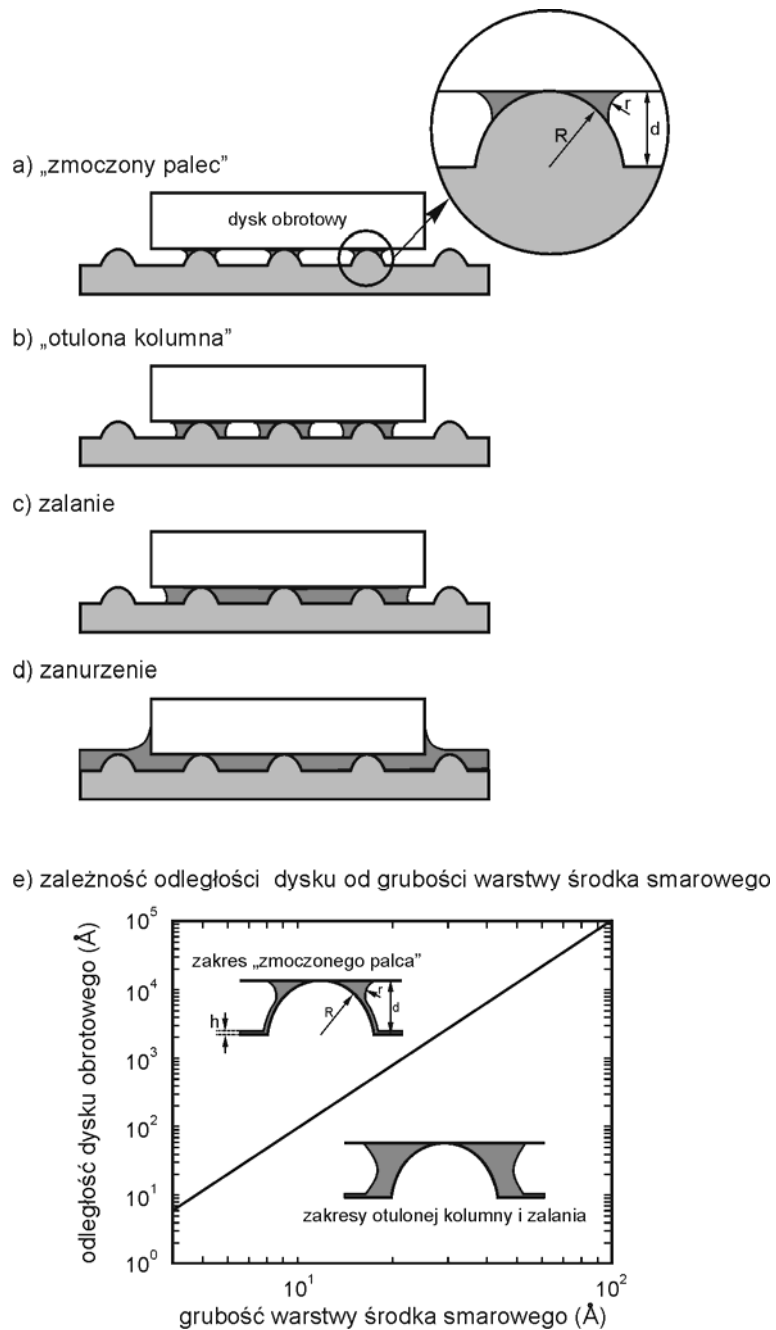
Równowagowa siła menisku jest niezależna od grubości warstwy cieczy i jej lepkości na powierzchni, a zależna od napięcia powierzchniowego, kąta styku, międzypowierzchniowej geometrii, podczas gdy szybkość wzrostu siły oddziaływania menisku rośnie z obniżeniem lepkości cieczy. Siła oddziaływania menisku i czas osiągnięcia równowagi są proporcjonalne do promienia nierówności. Czas uzyskania równowagi rośnie ze zmniejszaniem się grubości warstwy.

W styku powierzchni chropowatych przy obecności między nimi cieczy, zależnie od jej ilości, mogą występować różne rodzaje pokrycia powierzchni cieczą.

Rysunek 30 [45], ilustrując styk głowicy z dyskiem komputera, przedstawia schematycznie styk płaskiej powierzchni z powierzchnią chropowatą wypełnioną pomiędzy wierzchołkami nierówności różnymi ilościami cieczy. Rozkład cieczy – środka smarowego jest determinowany ilością cieczy, a przy występowaniu menisków wokół nierówności, również przez ciśnienie kapilarne w meniskach i ciśnienie rozdzielające warstwy cieczy na powierzchni ciała stałego poza meniskami.

Ciśnienie rozdzielania (rozłączenia) (*disjoining pressure*) jest ujemnym gradientem różnicy energii współoddziaływań na jednostkę objętości pomiędzy cząsteczkami bardzo cienkich warstw cieczy na powierzchni ciała stałego i energii współoddziaływań pomiędzy tymi samymi cząsteczkami warstwy na powierzchni cieczy w objętości posiadającej ciągłość właściwości.

Ciśnienie rozłączenia może być również rozumiane jako różnica sił na jednostkę powierzchni ciała stałego, którą wykazują cząsteczki warstwy cieczy na tej powierzchni i sił cząsteczek na jednostkę powierzchni cieczy posiadającej ciągłość właściwości. Siły te mogą oddziaływać jako zwiększające lub zmniejszające grubość warstwy cieczy, zależnie od tego, czy są przyciągające, czy odpychające. Powodują one przyciąganie cieczy malejące ze wzrostem grubości warstwy w sposób zgodny z przyciąganiem van der Waalsa. Wielkość siły można obliczyć z równania:



Rys. 30. Schemat smarowanego styku głowicy komputera z dyskiem [45]

$$P_{roz} = \frac{A_H}{6\pi h^3} \quad (91)$$

gdzie:

A_H – stała Hamakera,

h – grubość warstwy cieczy.

Stała Hamakera opisuje siłę van der Waalsa ($A_H = 10^{-19}$ J).

Rozkład cieczy na powierzchni jest regulowany przez ciśnienie Laplace'a w meniskach i ciśnienie rozdzielania warstwy cieczy na powierzchni poza meniskami. Zależnie od ilości cieczy w przedstawionym na rys. 30 styku występują cztery przypadki. W pierwszych trzech tworzone są meniski spowodowane przez siły meniskowania. Dwa z nich są sytuacjami ekstremalnymi, w których: albo małe ilości cieczy tworzą cylindryczne mostki cieczy wokół szczytów nierówności styku (noszą one potocznie nazwę „zmoczony palec” – rys. 30a), albo połączone są mostki cieczy wzdłuż nierówności powierzchni („zalané” – rys. 30c), które generują największe siły adhezji. Trzeci przypadek – gdy mostki cieczy otaczają wierzchołki nierówności na znacznej powierzchni (*pillbox*) wokół pojedynczych nierówności (rys. 30b). Przypadek czwarty zilustrowany jest na rys. 30d. Tu ilości cieczy obecne w styku są bardzo duże i obie powierzchnie są zanurzone w cieczy, nie występują meniski, działają wtedy w styku siły lepkości.

W pierwszym przypadku (rys. 30a) $r \ll R$ i ciśnienie kapilarne P_c w menisku może być wyrażone wzorem:

$$P_c = \frac{\gamma}{r} \quad (92)$$

gdzie:

γ – napięcie powierzchniowe cieczy.

Ciekły menisk jest w równowadze z warstwą cieczy na dysku i głowicy. Występuje wtedy równowaga ciśnienia kapilarnego i ciśnienia rozłączenia warstwy dla dostatecznie cienkiej warstwy ($r < \frac{d}{2}$), a promień kapilarny jest wyrażony wzorem:

$$r = \frac{6\pi \cdot \gamma \cdot h^3}{A_H} \quad (93)$$

W obecności większej ilości cieczy, pomiędzy powierzchniami ciał stałych tworzą się meniski cylindryczne i wtedy $r = \frac{d}{2}$ (rys. 30b). W meniskach tych na początku przyciągające do nich ciecze ciśnienie kapilarne jest większe od ciśnienia rozłączenia w powierzchniowej warstwie cieczy i występuje wówczas drenowanie cieczy z tej warstwy do menisku, do momentu zrównania się z ciśnieniem rozłączenia warstwy; wtedy $P_c = \frac{2\gamma}{d}$. Stan ten jest jednak termodynamicznie nietrwały; jeżeli wystąpi więcej cieczy w warstwie wokół menisku, następuje dalsze powolne wciąganie cieczy do menisków, aż do zatopienia części wierzchołków nierówności w przestrzeni pomiędzy powierzchniami styku (np. głowicy i dysku komputera) – rys. 30c). Rysunek 30e pokazuje granicę pomiędzy bezpiecznym i niebezpiecznym rodzajem meniskowania. Jeżeli grubość warstwy cieczy i odległość między powierzchniami ciał stałych leżą powyżej prostej na lewo, wówczas dla n nierówności siła meniskowania jest równa:

$$F_m = 4\pi \cdot n \cdot R \cdot \gamma_L \cdot \cos \Theta \quad (94)$$

gdzie:

n – liczba nierówności,

R – promień krzywizny wierzchołka nierówności,

γ_L – napięcie powierzchniowe cieczy,

Θ – kąt zwilżania.

Jeżeli grubość warstwy cieczy i odległość rozdzielania leżą na prawo na rys. 30e, wokół nierówności tworzą się „skrzynki kolumnowe” (rys. 30b), a siła meniskowania dla wszystkich nierówności jest równa:

$$F_m = \frac{2\gamma_L}{d} A_m \cos \Theta \quad (95)$$

gdzie:

A_m – całkowita powierzchnia zajęta przez meniski,

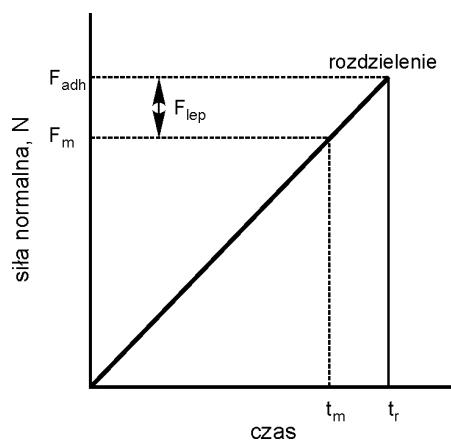
dla dwóch płaskich powierzchni pokrytych cieczą o grubości h i rozdzielonych powierzchniami na odległość d .

W przypadku przedstawionym na rys. 30c, kiedy bardzo duża powierzchnia styku jest zajęta przez ciecz, występują największe siły oddziaływania menisków. W przypadku z rys. 30a – siła oddziaływania menisku jest niezależna od powierzchni zajętej przez menisk i jest proporcjonalna do obciążenia normalnego styku tarciovego (zmienia się liczba styków nierówności).

Duży wzrost adhezji tych powierzchni w atmosferze o wysokiej wilgotności względnej tłumaczony jest adsorpcją wody; przy przekroczeniu pewnej jej krytycznej grubości warstwy tworzy ona wiele odrębnych mostków menisków cieczy wokół wierzchołków nierówności w strefie styku.

Pojawia się pytanie, czy jeszcze inne mechanizmy mogą powodować wzrost adhezji w smarowaniu bardzo cienkimi warstwami cieczy, kiedy ciekłe mostki nie mogą być tworzone. Jeśli ciecz jest silnie związana z powierzchnią ciała stałego, wtedy występuje ona na całej tej powierzchni w postaci warstwy o jednorodnej grubości, o naturze quasi-stałej. Przy pewnej krytycznej grubości warstwy może występować również wzrost adhezji. Jeśli siły oddziaływania ciecz – ciało stałe są większe niż siły kohezji cieczy, to adhezja będzie występować pomiędzy ciałami stałymi przez tę ciecz. Gdy siły te są mniejsze lub gdy grubość warstwy środka smarowego jest większa, o wielkości współczynnika tarcia μ nie decyduje adhezja pomiędzy powierzchniami ciał stałych styku tarcioowego.

Siły adhezyjne występujące w cienkiej warstwie cieczy pomiędzy powierzchniami stałymi są dwojakiego rodzaju: siły oddziaływania menisków (F_m) spowodowane napięciem powierzchniowym cieczy oraz zależnej od szybkości rozdzielania siły lepkości (F_{lep}). Siły te występują w zakresie małych odległości między powierzchniami (od 5 do 10 warstw molekularnych) i dla gładkich powierzchni osiągają duże wartości. Rysunek 31 przedstawia zależność przykładowej normalnej siły rozdzielania powierzchni od czasu tego rozdzielania.



Rys. 31. Zależność siła – czas przy rozdzielaniu dwóch powierzchni przedzielonych ciekłym mostkiem. Schematyczne udziały sił meniskowania i lepkości [8]

Dla przyłożonej siły normalnej, większej nawet niż siła meniskowania, nie następuje rozdzielanie powierzchni w czasie t_m . Siła F_{adh} jest całkowitą siłą potrzebną do rozdzielania powierzchni w czasie t_r :

$$F_{adh} = F_m + F_{lep} \quad (96)$$

Składnik lepkościowy siły adhezji jest znaczny dla bardziej lepkich cieczy (lepkość dynamiczna $\sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) i rośnie ze wzrostem szybkości ścinania.

W pracy [46] zaproponowano model adhezji DMT dla styku sprężysto-plastycznego chropowatych powierzchni pokrytych bardzo cienką warstwą cieczy. Warstwa cieczy w strefie międzyfazowej, nawet w przypadku braku menisków wokół nierówności i pomimo obniżonej energii powierzchniowej ciał stałych, zwiększa adhezję. Występują krytyczne wartości grubości warstwy cieczy, przy których następują gwałtowne wzrosty sił adhezji.

Przejście z deformacji sprężystej do plastycznej wierzchołków nierówności można obserwować za pomocą indeksu plastyczności ψ wyrażonego wzorem:

$$\psi = \frac{2E}{\Pi \cdot K \cdot H} \left(\frac{\sigma_s}{R} \right)^{1/2} \quad (97)$$

gdzie:

K – współczynnik twardości,

H – twardość mniej twardego ciała stałego,

σ_s – odchylenie standardowe wysokości nierówności powierzchni,

R – promień nierówności.

Indeks plastyczności jest miarą intensywności plastycznego odkształcenia powierzchni styku. Gładkie powierzchnie i twarde materiały mają styk bardziej sprężysty. Przy dużej chropowatości i dla miękkich materiałów wartości ψ są większe, styk jest wtedy bardziej plastyczny. Dla wartości $\psi < 0,6$ deformacja jest sprężysta do bardzo wysokich obciążeń; dla wszystkich $\psi > 1$ deformacja jest całkowicie plastyczna. Decydującym czynnikiem wielkości indeksu plastyczności jest chropowatość.

Praca adhezji dla bardziej chropowatych powierzchni maleje ze wzrostem grubości warstwy cieczy. W każdym analizowanym przypadku różnych chropowatości występuje gwałtowny wzrost adhezji przy pewnej krytycznej grubości warstwy cieczy. Dla bardzo gładkiej powierzchni ($\psi = 0,1$) krytyczna grubość warstwy jest mniejsza od odchylenia standardowego wysokości nierówności σ_s , podczas gdy dla $\psi = 0,5$ występuje większa wartość grubości krytycznej, w przybliżeniu równa σ .

Podsumowując rozważania nad naturą tarcia, okazuje się, że jest ona znacznie bardziej złożona niż ta, przedstawiona przez pierwszych wielkich tribologów: Leonarda da Vinci i Amontonsa.

W drugiej połowie poprzedniego stulecia stwierdzono, że siła tarcia składa się z dwóch niezależnych od siebie składowych: adhezyjnej i deformacyjnej (mechanicznej). Adhezja zaczyna dominować przy bardzo małych obciążeniach w styku tarciovym. Tarcie może występować przy obciążeniach zerowych, co oznacza, że jest ono wywołane przez ścinanie szepień

adhezyjnych, z czym wiąże się również zużycie. Badania nanotribologiczne wykazały, że tarcie może w ogóle nie powodować zużycia. Tarcie zależy mniej od adhezji, a bardziej od histerezy adhezyjnej. W tarcu występują niezależne od siebie procesy fizyczne, mechaniczne i chemiczne, determinujące wielkość siły tarcia. Nie jest ona jednak prostą sumą tych procesów. Na przykład wprowadzenie do suchego styku tarcowego środka smarowego nie tylko zmienia adhezję w wyniku zmiany energii powierzchniowej ciała stałego, ale pojawia się następna lepkościowa składowa siły tarcia. Składowa deformacyjna zmienia się poprzez zmianę procesu rozkładu nacisków i procesu zaczepiania się wierzchołków nierówności. Ciekły środek smarowy tworzy warstwę, która zmniejsza styk tych nierówności.

Współczynnik tarcia nie tylko charakteryzuje materiały tribologiczne, ale zależy również od obróbki i geometrii powierzchni ciała, warunków smarowania i właściwości środka smarowego, prędkości ślizgania lub tocznienia, obciążenia i warunków otoczenia.

Różnica rzeczywistego obciążenia styku od siły zewnętrznej normalnej zależy od międzymolekularnych sił występujących w styku, zaś siły te zależą od mechanicznych właściwości ciała stałego, powierzchniowej mikrogeometrii, rozkładu nierówności i poziomu zanieczyszczeń powierzchni (smarowanie). W tarcu suchym fluktuacje w obciążeniu i siły tarcia zależą również od drgań mechanicznych, a wynikające z nich zróżnicowanie – od czasu przemieszczania i nakładania się na nominalnie stałe ślizganie. Drgania wynikają ze zróżnicowania w czasie współoddziaływania pomiędzy nierównościami i produktami zużycia.

Tarcie zależy również od grubości monowarstwy i liczby warstw adsorbentu, jego molekularnej masy i gęstości, ciepła kondensacji dla gazów i par cieczy oraz sublimacji (dla ciał stałych). Ważna jest również orientacja zaadsorbowanych na powierzchni cząsteczek; współczynnik tarcia jest większy dla warstw leżących niż dla uporządkowanych pionowo. Bardzo cienkie warstwy bardzo silnie zmniejszają adhezję i tarcie. Zmniejszenie warstwy międzyfazowej do grubości poniżej 10 nm sprawia, że warstwa z ciekłej przechodzi w stałopodobną i wtedy siła tarcia rośnie. W warstwach takich ważną rolę odgrywają oddziaływania międzycząsteczkowe powierzchni krótkiego zasięgu. W wyniku tego zmienia się organizacja warstw pomiędzy ciałami stałymi. Opisany klasycznie współczynnik tarcia jest stale najważniejszym parametrem, który jest mierzony i modelowany na podstawie szerokich wyników badań tribologicznych gromadzonych przez ostatnie stulecie.

Tribologia nie jest obecnie w stanie podać generalnej teorii dla wielu kompleksowych zależnych i niezależnych zjawisk obejmujących proces tarcia. Nadal palącą potrzebą jest albo wyliczenie teoretycznego μ , albo wprowadzenie innych tarcowych parametrów do opracowania teorii tarcia. Klasyczne prawa tarcia, pomimo wszystkich przedstawionych ograniczeń, są szeroko stosowane

w technologii i nauce, a ich eksperymentalne potwierdzenia pozostają bardzo użyteczne.

Na powierzchniach elementów trących urządzeń magnetycznego zapisu informacji stosowane są ekstremalnie cienkie warstwy oleju smarowego (o grubości kilku nanometrów). **Olej smarowy jest silnie wiązany z powierzchnią tak, że występuje raczej jako jednorodna warstwa, a nie wolno przepływająca ciecz; jest to smarowanie subgraniczne.**

Właściwości dynamiczne bardzo cienkich warstw cieczy albo warstw granicznych występujących pomiędzy dwiema obciążonymi powierzchniami zawsze były kluczem do poznania procesów tribologicznych, takich jak: adhezja, tarcie, smarowanie, właściwości reologiczne olejów smarowych, koloidalnych dyspersji w obecności wysokich nacisków i wyciekanie cienkiej warstwy. Jeszcze kilka lat temu nie było podstawowych badań eksperymentalnych i teoretycznych w tym zakresie.

Najnowsze techniki badań powierzchni, a szczególnie rozwój mikroskopii: sił atomowych (AFM) i tunelowej (STM) oraz aparaty do pomiarów sił powierzchniowych (SFA) pozwalają prowadzić badania w omawianym zakresie, na poziomie atomowym.

Właściwości cienkich warstw cieczy w warunkach dynamicznych i pod obciążeniem będą omówione w podrozdziałach 4.3 i 5.3.

4. TARCIE NA POZIOMIE ATOMOWYM – NANOTRIBOLOGIA

Już od dawna naukowcy zajmujący się procesami tarcia zdawali sobie sprawę, że kluczem do zrozumienia procesów zachodzących w mikroskali jest poznanie zjawisk przebiegających na poziomie atomowym i subatomowym. Niestety wiedza na ten temat była bardzo skromna i raczej oparta na teoretycznych spekulacjach niż na wynikach pomiarów eksperymentalnych. Dopiero od 1987 r., kiedy ukazała się pionierska praca opisująca siły tarcia na poziomie atomowym (Mate [47] i współaut.), rozpoczęła się nowa era badań tribologicznych i od tego roku można datować powstanie nowej dziedziny nauk tribologicznych zwanej nanotribologią. Przykładowe przeglądowe prace dotyczące mikro/nanotribologii opublikowali: Bhushan [48, 49], Krim [50], Person [51].

Porównanie procesów fizykochemicznych decydujących o tarciu w skali makroskopowej i mikro/nanoskali zestawiono poniżej w tab. 2.

Tabela 2

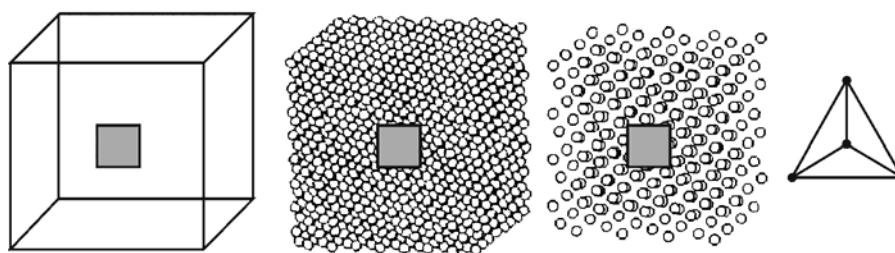
Porównanie tarcia w makro i mikro/nanoskali

Wyszczególnienie	Makroskala	Mikro/nanoskala
Obciążenie	Duże – pojedyncze gramy do setek kilogramów	Małe – nanogramy do gramów
Masy	Duże	Małe
Powierzchnia styku	Duża – suma ogromnej liczby jednostkowych styków tarciovych	Bardzo mała – pojedyncze styki tarciove
Siły i zjawiska decydujące o przebiegu tarcia suchego	Zjawiska adhezyjne Reakcje tribologiczne Budowa morfologiczna współpracujących elementów	Siły van der Waalsa i kapilarne
Siły i zjawiska decydujące o przebiegu tarcia z udziałem środków smarowych	Zjawiska reologiczne Geometria współpracujących elementów	Siły kapilarne i van der Waalsa

Aktualnie tarcie makroskopowe postrzegane jest jako suma zjawisk zachodzących w pojedynczych stykach tarciovych, a wypadkowe parametry, jakie mierzymy w skali makro, np. współczynnik tarcia, zależą od sumy procesów zachodzących we wszystkich mikroobszarach fizycznego styku między trącymi ciałami. Zakłada się, że obszar pojedynczego styku tarciovego to kilka do kilkudziesięciu nanometrów.

4.1. KLASTRY, NANOCZĄSTECZKI

Na właściwości warstw granicznych występujących w kontakcie dwóch ciał może mieć duży wpływ tzw. efekt rozmiarowy, czyli zależność różnych właściwości ciał stałych od liczby zawartych w nich atomów [52, 53]. Na rys. 32 zobrazowany jest proces stopniowego podziału ciała litego (masywnego) prowadzący do uzyskania klastra.



Rys. 32. Proces stopniowego podziału ciała masywnego prowadzący do uzyskania klastra [52]

Jeżeli zgodnie z tym rysunkiem będziemy dzielić ciało stałe na coraz mniejsze części, cechy jego zaczną stopniowo zanikać, a jednocześnie zostaną zastąpione właściwościami, które nie są właściwe ani dla cieczy, ani dla gazów. Uzyskane w ten sposób cząstki, zwane klastrami, stanowią zupełnie nową fazę materii, przy czym sam punkt transformacji nie jest wyraźnie i w sposób ostry zdefiniowany. Przy przejściu od ciała masywnego do klastrowo różne właściwości takie, jak np. punkt topnienia, potencjał jonizacyjny czy konfiguracja atomów, zmieniają się stopniowo. Analogiczny efekt rozmiarowy uzyskamy, zmniejszając stopniowo grubość warstwy metalicznej lub innego ciała stałego i ciekłego, aż do uzyskania pojedynczej monowarstwy. Położenie klastrowo na rozmiarowej skali pomiędzy dobrze znanymi obiektami, jak atomy i molekuly oraz ciało stałe, ilustruje rys. 33.

W tzw. obszarze mikroskopowym będą się mieścić atomy i cząsteczki o rozmiarach mniejszych od 1 nm. Właściwości tych obiektów można obliczać metodami chemii kwantowej. Pośredni obszar klastrowy, tzw. mezoskopowy, czyli obszar bardzo rozdrobnionej materii, nie jest jeszcze mikroskopowy ani już makroskopowy – zawiera klastry o liczbie atomów od kilkudziesięciu do setek tysięcy i wymiarach do kilkudziesięciu nanometrów. Jeszcze do niedawna, do początku lat osiemdziesiątych, obszar ten był z punktu widzenia teorii „bezludną wyspą”. Obecnie powstały metody teoretyczne opisujące właściwości klastrowo [52]. Przy dalszym zwiększaniu rozmiarów klastrowo przechodzimy do dobrze nam znanego obszaru makroskopowego, w którym narzędziami opisu są metody fizyki ciała stałego. W dużych klastrach atomy metalu często stanowią fragmenty typowych sieci metalicznych. Okazuje się jednak, że mikrokrystalicy

osadzone na nośnikach mogą mieć strukturę zupełnie niespotykaną dla periodycznych sieci krystalicznych. Tak np. złoto na podłożu z miki tworzy płaskie krystality o strukturze pentagonalnej z pięciokrotną osią symetrii. Podobnie wiele metali na podłożach z Al_2O_3 , SiO_2 oraz TiO_2 formuje płaskie krystality dwuwymiarowe (o wymiarach od 1 do 6 nm). Rod osadzony na tlenku glinu daje również płaskie klastry ze średnimi wymiarami 1,5 nm, natomiast ruten i osm na SiO_2 – płaskie klastry o średnicach nawet 6 nm. Również z platyny naniesionej na TiO_2 i zredukowanej w wysokich temperaturach za pomocą H_2 otrzymuje się klastry płaskie. Utlenianie przeprowadza je w klastry trójwymiarowe. Po ponownym zredukowaniu wodorem znowu następuje transformacja w struktury płaskie.



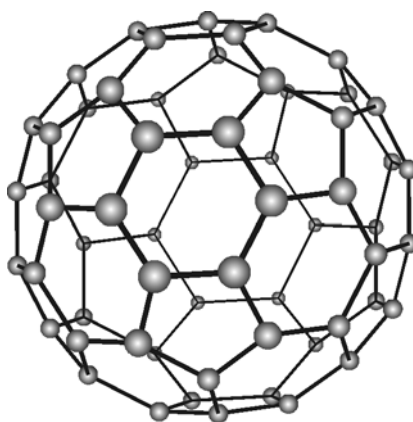
Rys. 33. Podział materii na obszary: mikroskopowy, mezoskopowy oraz makroskopowy w skali rozmiarowej [53]

Wiele właściwości klastrow wynika z faktu, że większość atomów umiejscowionych jest na ich powierzchni i mogą swobodnie oddziaływać z innymi zewnętrznymi obcymi atomami oraz cząsteczkami. Klaster 20-atomowy ma tylko 1 atom w swoim wnętrzu, klaster 100-atomowy ma ich 20 [53]. Inne właściwości klastrow są konsekwencją niewysyconych wiązań, które „wystają” z atomów powierzchniowych, a tym samym są ekstremalnie reaktywne. Ta reaktywność czyni je efektywnym narzędziem studiowania ciała stałego i potencjalnie takich procesów przemysłowych, jak: wzrost kryształów, kataliza chemiczna oraz wytwarzanie zupełnie nowych materiałów z odpowiednimi właściwościami elektrycznymi, magnetycznymi, optycznymi oraz tribologicznymi. Materiały te mogą poprawiać jakość wielu urządzeń.

Ze względu na małe rozmiary oraz dużą reaktywność chemiczną klastry trudno było badać technikami tradycyjnej chemii powierzchni. Obecnie klastry otrzymuje się za pomocą laserowego generatora klastrow lub skaningowego mikroskopu tunelowego (STM). Osiągnięciem ostatnich kilku lat jest pojawienie się możliwości wytwarzania klastrow o określonej geometrii na różnych

podłożach, za pomocą mikroskopów STM. Przyłożenie określonego potencjału do igły mikroskopu STM pozwala unosić i przesuwać z miejsca na miejsce atomy na powierzchni podłoża. Zmiana znaku tego potencjału osadza atomy ponownie na powierzchni. Mechanizm tego zjawiska nie jest jeszcze wytłumaczony, jednak ta metoda mikrotechnologii kryje w sobie olbrzymie potencjalne możliwości, wytwarzania struktur o rozmiarach nanometrycznych. Techniki te możemy zaliczyć do pierwszych metod nanolitograficznych.

Przykładem klastrów niemetalicznych, które zrobiły w ostatnich latach zawrotną karierę, są tzw. fullereny, czyli klastry zbudowane z atomów węgla. Fullereny, trzecia alotropowa odmiana węgla, składają się z 60 lub 70 atomów węgla; odmianę tę można uważać za klastery węglowe. Częsteczka C_{60} ma kształt trzydziestodwuścianu, czyli dwudziestościanu ściętego, posiadającego 32 ściany boczne, w tym 12 pięciokątów i 20 sześciokątów (na rys. 34 pokazana jest budowa cząsteczki fullereny). Właściwości fizyczne, chemiczne i inne fullerenów omówione są w artykule przeglądowym Wysokińskiego [54]. Fullereny mają duże możliwości potencjalnych zastosowań w nauce i technice. Różne pochodne C_{60} , takie jak np. związki C_{60} z metalami przejściowymi (np. $C_{60}Fe$ lub $C_{60}Fe_{60}$), mogą być smarami. Nowe właściwości, jak chociażby nadprzewodnictwo, można uzyskać poprzez „zamknięcie” atomów lub cząsteczek we wnętrzu klastra.



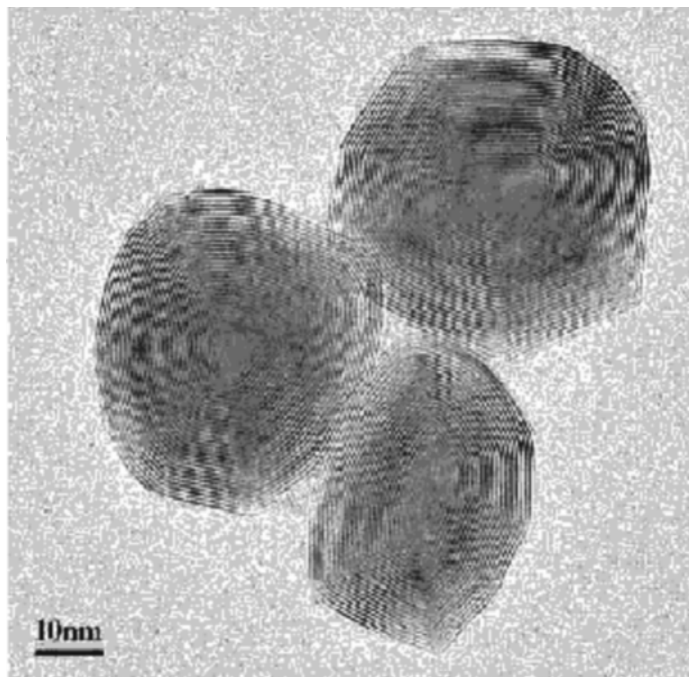
Rys. 34. Budowa cząsteczki fullereny C_{60} [54]

Atomy lub niewielkie cząsteczki (badania przeprowadzono dla H_2 , N_2 , CO , HF , LiH , LiF) umieszczone we wnętrzu C_{60} znacznie zmieniają jego właściwości; pojawiają się inne długości wiązań, częstości drgań, moment dipolowy itd. Cząsteczki C_{60} są bardzo trwałe, mają małą adhezję do powierzchni ciał stałych i małą energię powierzchniową, a także doskonałą symetrię kulistą i są słabo związane z innymi cząsteczkami. C_{60} mogą tworzyć warstwy podobne jak w graficie – słabo ze sobą związane.

Wykorzystując specyficzne właściwości materii o dużym stopniu rozdrobnienia, rozpoczęto badania i później zastosowano substancje smarowe w postaci nanocząstek. Podczas wytwarzania tego typu materiałów występuje szereg problemów technicznych. Jednym z nich jest aglomeracja nanocząstek, czyli tworzenie się struktur o znacznie większych rozmiarach, co powoduje utratę pewnych charakterystycznych cech nanocząstek. Aby przeciwdziałać tym procesom, modyfikuje się ich powierzchnie. Obecnie prowadzone są prace nad wieloma związkami nieorganicznymi, takimi jak MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , posiadającymi puste wnętrza i budowę podobną do fullerenów i nanorurek węglowych. Do określenia tego typu nanocząstek używa się skrótu *IF* (*Designated Inorganic Fullerene-like Materials*), np. *IF-MoS₂*.

Intensywne prace nad zastosowaniem nanocząstek substancji smarowych zaowocowały powstaniem pierwszych komercyjnie dostępnych opracowań. Przykładem może być materiał o nazwie NanoLub[®] firmy Applied NanoMaterials (www.apnano.com) założonej przez pracowników naukowych kilku uniwersytetów [55–57].

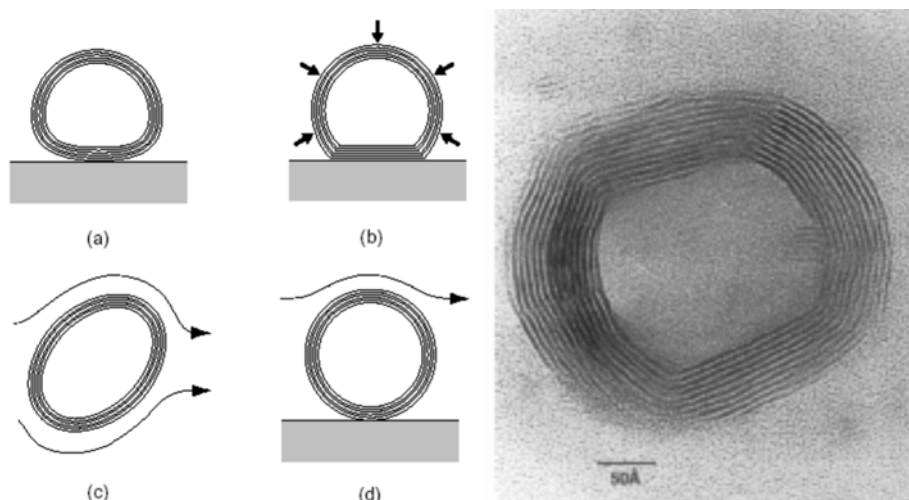
Jako cząstki aktywne stosowany jest między innymi *IF-WS₂* przedstawiony na rys. 35.



Rys. 35. Warstwowa struktura nanocząsteczek *IF-WS₂* (zdjęcie pochodzi ze strony www.apnano.com)

Nanocząstki *IF* zostały zsyntezowane na początku lat dziewięćdziesiątych, a jedną z wiodących grup badawczych jest zespół prowadzony przez prof. Reshef Tenne (Department of Materials and Interfaces Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel – www.weizmann.ac.il/materials).

Zachowanie się tego typu cząstek jest przedmiotem wielu badań. Jednym z ciekawszych [58] jest obserwacja odkształceń mechanicznych, jakim mogą podlegać cząstki WS_2 podczas procesów towarzyszących tarcia (rys. 36).



Rys. 36. Odkształcenia, jakim podlegają cząstki *IF-WS₂*: a) odkształcenie pod wpływem sił adhezji, b) silne odkształcenie pod wpływem zewnętrznego ciśnienia, c) odkształcenie pod wpływem sił ścinających, d) odkształcenie podczas toczenia cząstki utrzymywanej na powierzchni siłami adhezji. Po prawej stronie mikrofotografia odkształconej cząstki wykonana za pomocą wysokorozdzielczej elektronowej mikroskopii transmisyjnej [58]

Nanocząstki *IF* mogą być użyte w następujący sposób:

- jako dodatek do ciekłych środków smarowych (oleje),
- jako dodatek do smarów plastycznych,
- jako składnik przeciwтарыowych warstw kompozytowych zarówno – polimerowych, jak i metaliczno-polimerowych.

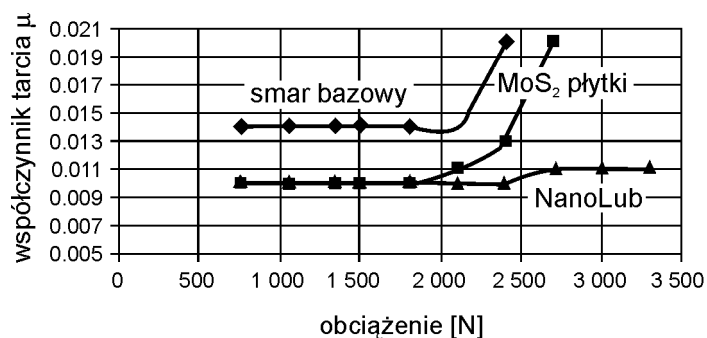
Korzyści wynikające ze stosowania nanocząsteczek *IF* jako dodatku do substancji smarowych:

- zmniejszenie zużycia i obniżenie współczynnika tarcia, szczególnie przy wysokich obciążeniach w stosunku do klasycznych stałych środków smarowych, a co za tym idzie – obniżenie ilości wydzielanego ciepła w węzle tarcia,
- długi okres działania,
- dobra wytrzymałość na wysokie obciążenia,
- wysoka stabilność mechaniczna i chemiczna,

- obniżenie zużycia energii i oszczędności paliwa, a poprzez to przyjazność dla środowiska,

- obniżenie kosztów wytwarzania elementów maszyn poprzez zmniejszenie wymagań dotyczących gładkości powierzchni węzłów tarcia.

Poniższy wykres (rys. 37) obrazuje obniżenie i utrzymanie niskiego współczynnika tarcia wraz ze wzrostem obciążenia, po zastosowaniu dodatku nanocząstek *IF* do smaru plastycznego.



Rys. 37. Porównanie działania klasycznego dodatku do smaru plastycznego (MoS_2 w formie mikrocząstek – płytki) i IF-WS_2 . (Wykres pochodzi z materiałów firmy Applied NanoMaterials)

Zestawienie cech nanocząstek *IF* istotnych z tribologicznego punktu widzenia:

- nanometryczne rozmiary pozwalają wnikać w pory i lokalne zagłębienia, i w ten sposób tworzyć naturalne zbiorniki (rezerwy) środka smarowego; małe rozmiary przeciwdziałają nadbudowywaniu powierzchni trących, co mogłoby pogarszać parametry użytkowe węzła tarcia;

- umożliwiają wykorzystanie naturalnej bądź celowo wytworzonej porowatości powierzchni jako zbiornika substancji smarowej, a przez to – wytwarzanie materiałów samosmarujących się lub wstępnie zabezpieczonych przed warunkami granicznymi panującymi w okresie rozruchu urządzenia;

- kulisty kształt nanocząstek *IF* obniża tarcie poprzez częściowe bądź całkowite zastąpienie tarcia ślizgowego pomiędzy warstwami stałego środka smarowego tarciem tocznym;

- kulisty kształt nanocząstek zmniejsza ilość defektów powierzchniowych będących miejscami o podwyższonej energii powierzchniowej, w których rozpoczyna się wiele procesów degradacji dodatku; np. jego utlenienie, podnosząc stabilność chemiczną nanocząstek *IF*, w rezultacie przedłuża żywotność samego smaru i smarowanego węzła tarcia. Cecha ta sprawia również, że smarowana powierzchnia jest mniej zanieczyszczona np. produktami rozpadu środka smarowego;

- warstwowa budowa nanocząstek *IF* (dobrze widoczna na rys. 35 i 36) sprawia, że uszkodzenie jednej z warstw nie niszczy cech tribologicznych całej nanocząstki (po oderwaniu się zewnętrznej warstwy dalej pozostaje kulista), przez co możemy mówić o samoregenerującym się środku smarowym

(oczywiście ograniczoną liczbę razy), a to może znacznie przedłużyć jego okres działania i czas między koniecznymi wizytami serwisowymi;

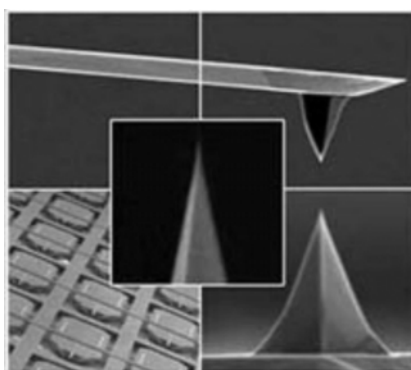
- nieorganiczna budowa nanocząstek *IF* sprawia, że są one wytrzymałe na wysokie temperatury (mogą być wytwarzane ze specjalnych materiałów ceramicznych o wysokiej odporności termicznej);

- właściwości fizykochemiczne, a zatem i tribologiczne, mogą być modyfikowane poprzez wprowadzanie innych pierwiastków i struktur chemicznych do zsyntezowanych nanocząstek *IF* (zarówno do warstw materiału, z którego są zbudowane, jak i do ich pustego wnętrza).

4.2. BADANIA W NANOSKALI

Badanie zjawisk fizykochemicznych, w tym tarciovych, występujących w nanoskali, stało się możliwe po wynalezieniu i wprowadzeniu do powszechnego użytku skonstruowanego w 1986 r. przez G. Binniga i C. Gerbera [59] mikroskopu sił atomowych AFM (*atomic force microscope*) wraz z późniejszymi wieloma modyfikacjami, pozwalającymi obserwować również siły elektrostatyczne, magnetyczne, adhezyjne i – najważniejszą z punktu widzenia tribologii – siłę tarcia za pomocą skaningowego mikroskopu tarcioowego FFM (*friction force microscope*).

Klasyczna mikroskopia AFM oparta jest na obserwacji ugięcia miniaturowej beleczki pomiarowej (*cantilever* – rys. 38) wraz z przymocowanym do niej ostrzem (*tip*) przesuwanym nad badaną próbką za pomocą odpowiednio zbudowanych piezoelementów.

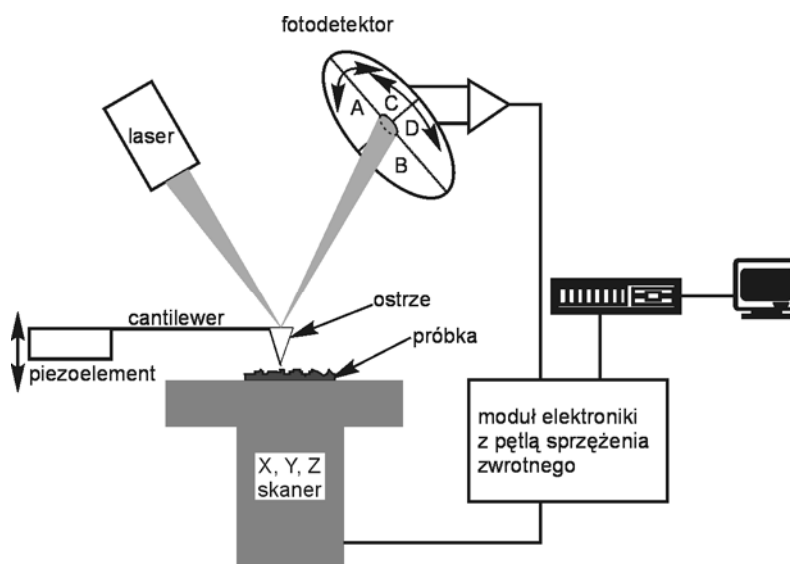


Rys. 38. Belecza pomiarowa wraz z ostrzem.
Zdjęcie wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym

W przypadku mikroskopu sił atomowych przedmiotem pomiaru jest wartość ugięcia dźwigni, na której znajduje się ostrze pomiarowe. Wartość ta stanowi

miarę siły występującej między tym ostrzem a atomami tworzącymi powierzchnię badanej próbki [60–63]. Jednocześnie jest ona miarą odległości między wierzchołkiem ostrza a atomami z powierzchni próbki. Metoda AFM pozwala na prowadzenie badań i pomiarów struktury geometrycznej powierzchni z atomową rozdzielczością w kierunkach wszystkich trzech osi. Można ją stosować zarówno w badaniach materiałów przewodzących prąd elektryczny, jak i izolatorów, w tym polimerów i tworzyw. Badania można prowadzić w próżni, powietrzu, atmosferze różnych gazów oraz w cieczach.

Ogólny schemat mikroskopu sił atomowych wraz z pomiarem siły bocznej przedstawiono na rys. 39.

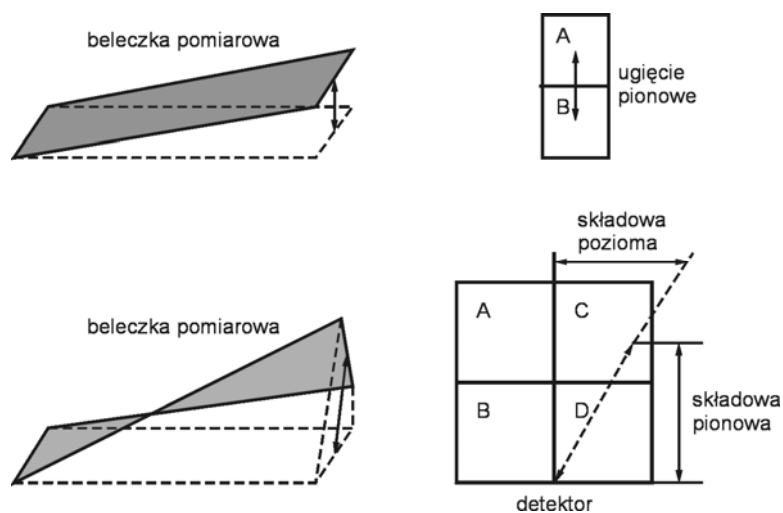


Rys. 39. Schemat podstawowych elementów pomiarowych mikroskopu sił atomowych

Odmianą mikroskopu AFM jest mikroskop FFM [64–66] pracujący w modzie kontaktowym z jednoczesnym pomiarem skręcenia beleczki pomiarowej na skutek siły tarcia powstałej podczas ruchu ostrza nad próbką w trakcie skanowania – rys. 40.

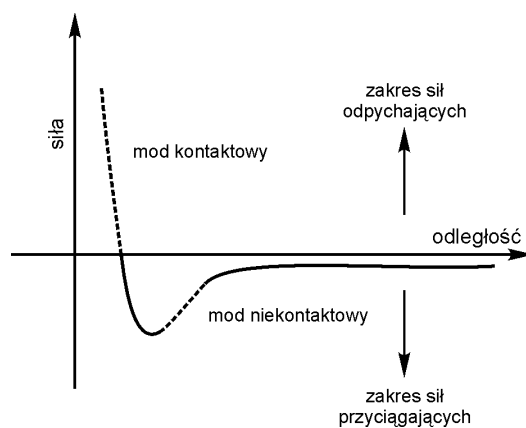
Mikroskop AFM może pracować w różnych trybach zwanych modami. Mody pracy zależą od wielkości i sposobu przykładania siły do beleczki skanującej, a poprzez nią do igły mającej kontakt z powierzchnią. W modzie kontaktowym przyłożona siła jest na tyle duża, że skanująca powierzchnię igła ma z nią bezpośredni kontakt w sposób ciągły. W trybie niekontaktowym igła odsunięta jest od powierzchni na odległość, w której oddziałują na nią małe, przyciągające siły van der Waalsa, pomiędzy jej wierzchołkiem a badaną powierzchnią. Trzecim, często używanym trybem pracy, jest mod oscylacyjny (*tapping mod*), w którym igła wraz z beleczką wprowadzana jest w oscylacje. Igła ma bardzo krótki kontakt

z powierzchnią, po czym odsuwa się od powierzchni, przesuwa się w płaszczyźnie skanowania i powtórnie zbliża się do powierzchni oddziaływującej z nią.



Rys. 40. Porównanie systemu pomiaru ugięcia pionowego dla AFM i systemu jednoczesnego pomiaru składowej pionowej i poziomej ugięcia belecza

Rysunek 41 przedstawia zależność pomiędzy odległością ostrza od próbki a siłami van der Waalsa oraz ilustruje obszary pracy dla modu kontaktowego i niekontaktowego.



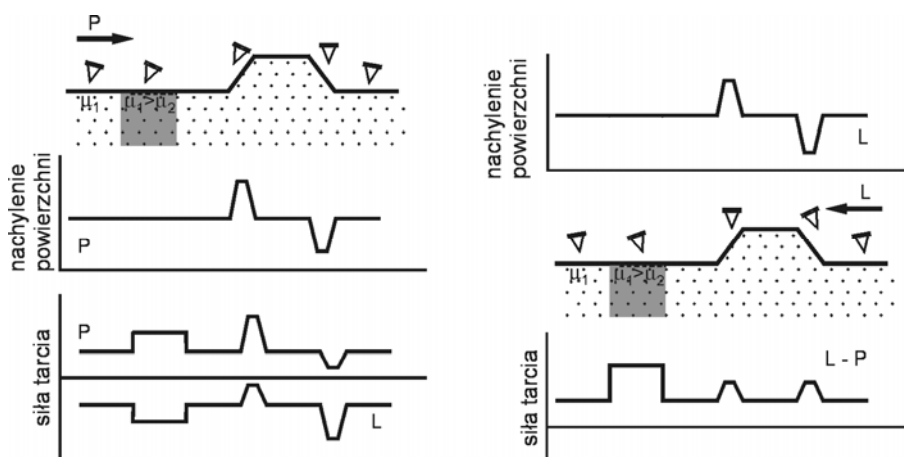
Rys. 41. Zależność sił van der Waalsa od odległości ostrze – próbka

Dwa charakterystyczne obszary widoczne na rys. 41 reprezentują obszary związane z:

- a) kontaktowym modem pracy,
- b) niekontaktowym modem pracy.

W kontaktowym obszarze pracy odległość ostrza od powierzchni wynosi mniej niż kilka angstromów, zaś siły pomiędzy ostrzem a próbką są siłami odpychającymi [67]. W niekontaktowym obszarze pracy ostrze utrzymywane jest w odległości rzędu setek angstromów od powierzchni, natomiast siły pomiędzy ostrzem a powierzchnią są siłami przyciągającymi.

Metodą pozwalającą na minimalizowanie wpływu topografii na pomiary tarcia jest pomiar wykonywany w dwóch przeciwnych względem siebie kierunkach jednocześnie (rys. 42).

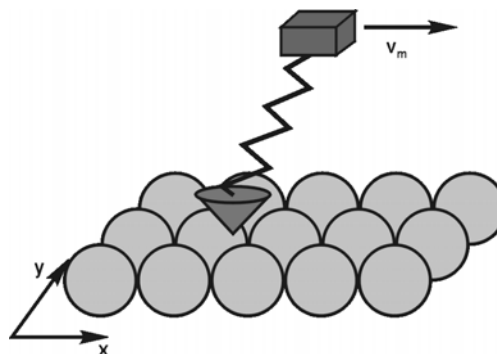


Rys. 42. Schemat pomiaru siły tarcia podczas przesuwania ostrza po materiale o różnym współczynniku tarcia oraz zróżnicowanej topografii (P – pomiar prawostronny, L – pomiar lewostronny) [68]

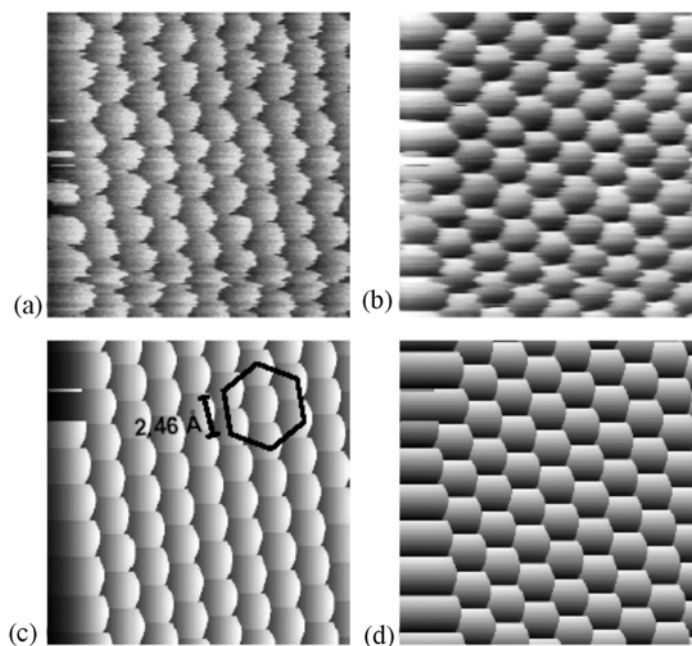
Otrzymany w ten sposób wykres nazywamy pętlą tarciovą [68]. Zmiany na wykresie siły tarcia mogą wynikać zarówno z niejednorodności materiału, jak i ze zmian topografii powierzchni. Zmiany te różnią się jednak, jeśli porównamy wykresy wykonane w dwóch kierunkach. Wpływ niejednorodności powierzchni powoduje lokalne, bezwzględne co do wartości wzrosty funkcji. Oznacza to, że odległość pomiędzy gałęziami pętli tarcioviej wzrasta. Natomiast zmiany spowodowane wpływem topografii nie powodują wzrostu odległości pomiędzy gałęziami pętli tarcioviej. W celu otrzymania poprawnej mapy tarcioviej należy odjąć od siebie wykresy wykonane w dwóch kierunkach skanowania [69].

Aby opisać mechanizm tarcia na poziomie atomowym, najlepiej jest posłużyć się bardzo prostym, ale dobrze opisującym te zjawiska modelem Tomlinsona, inaczej zwanym modelem niezależnego oscylatora [70]. Na rys. 43 przedstawiono założenia tego modelu, który znalazł zastosowanie do opisu układów eksperymentalnych.

Rys. 43. Uproszczony model ostrza mikroskopu sił atomowych przesuwającego się po powierzchni atomowo płaskiej: podczas skanowania beleczka skanująca przesuwana wraz z ostrzem w kierunku x z prędkością v_m ; skanując kolejne obszary próbki, przesuwana się też w kierunku y [70]

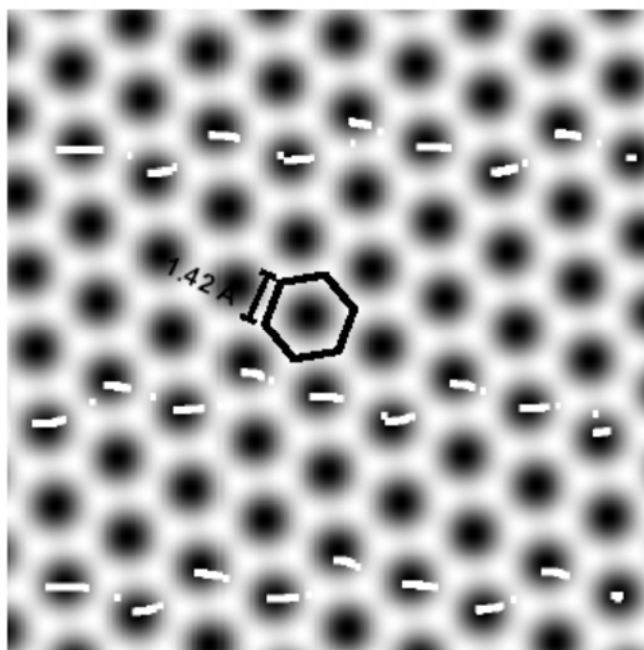


Stosując założenia wynikające z tego modelu, można porównać wyniki symulacji bazującej na jego podstawie z pomiarami eksperymentalnymi. Na rys. 44 widać bardzo dobrą zgodność modelu z pomiarami nawet w takich szczegółach, jak zniekształcenia obrazu wynikające z początkowych zniekształceń pomiaru dla każdej linii skanowanego obszaru. Jest to widoczne po lewej stronie prezentowanych ilustracji.



Rys. 44. Porównanie wyników eksperymentalnych a – (F_x) i b – (F_y) z obliczeniami teoretycznymi c i d. Obraz przedstawia mapy siły bocznej zarejestrowanej na obszarze $20\text{Å} \times 20\text{Å}$ wysoko zorientowanego grafitu pirolitycznego (HOPG); kolor jasny reprezentuje wyższą siłę tarcia [70]

Precyzyjne pomiary siły tarcia pozwoliły zaobserwować bardzo ciekawe zjawisko. Ruch ostrza po powierzchni próbki nie jest jednostajny, lecz odbywa się skokowo, analogicznie do ruchu makroskopowego, podczas którego obserwujemy zjawisko typu *stick-slip*. Doskonałą ilustracją tego zjawiska jest rys. 45. Widzimy na nim nałożone na siebie obrazy oddziaływania ostrza skanującego z powierzchnią, czyli obraz topograficzny AFM z zarejestrowaną podczas tego samego pomiaru siłą boczną widoczną w postaci białych linii i kropek. Wyraźnie widać niejednostajność ruchu i tworzenie się wzoru typu *zig-zag*.



Rys. 45. Złożenie topografii AFM grafitu HOPG z obserwowaną siłą boczną (białe kropki i linie); skanowany obszar $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$ [70]

Analizując powyższy obraz, możemy dostrzec, że odległości pomiędzy obszarami, w których dochodziło do rejestrowania siły bocznej (białe kreski i kropki), wynoszą średnio $2,46 \text{ \AA}$, co stanowi znacznie większą odległość niż dystans dzielący dwa sąsiadujące ze sobą atomy grafitu $1,42 \text{ \AA}$. Widać z tego, że skanująca igła porusza się skokowo pomiędzy obszarami o obniżonej energii powierzchniowej (minimami energetycznymi), a nie pomiędzy atomami znajdującymi się na powierzchni próbki. Otrzymywany obraz siły bocznej odpowiada więc rozkładowi minimów energetycznych, nie odwzorowując układu atomów na powierzchni. Oczywiście opisywane zjawisko dotyczy pomiarów

w skali atomowej. Aby możliwe było uzyskanie rozdzielczości atomowej i zaobserwowanie powyższych zjawisk, skanowane powierzchnie muszą być idealnie czyste, a użyte ostrza skanujące – bardzo ostre, nie pokryte żadnymi zanieczyszczeniami.

Takie warunki można osiągnąć jedynie w ultrawysokiej próżni, przy ciśnieniach rzędu 10^{-10} torra, uprzednio odpowiednio oczyszczając badane powierzchnie i używane ostrza. W warunkach pokojowych powierzchnia pokryta jest zaadsorbowaną wodą i innymi substancjami, które skutecznie uniemożliwiają osiągnięcie rozdzielczości nanometrowych, a co za tym idzie – obserwacji zjawiska *stick-slip* występującego na poziomie atomowym.

Ważnym problemem dotyczącym tarcia na poziomie nanometrycznym jest kwestia zgodności pomiędzy obserwowanym w skali makroskopowej prawem Amontonsa i prawem Coulomba a zjawiskami obserwowanym w nanoskali.

Aby opisać zjawiska tarciove w nanoskali, na wstępie zdefiniujemy kilka użytecznych pojęć. Drugie założenie prawa Amontonsa zakłada, że siła tarcia jest zależna od powierzchni styku ciał trących, co wskazuje poniższy wzór.

$$T = S_c \cdot A \quad (3)$$

gdzie:

T – siła tarcia,

S_c – wytrzymałość na ścinanie,

A – powierzchnia styku.

Przy złożeniu niskiej energii powierzchniowej i niezbyt dużej sprężystości (układ taki nazywamy „stykiem Hertzowskim”) powierzchnię styku pomiędzy sferycznym ostrzem a próbką możemy określić wzorem:

$$A = \pi \left(\frac{RN}{K} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (98)$$

gdzie:

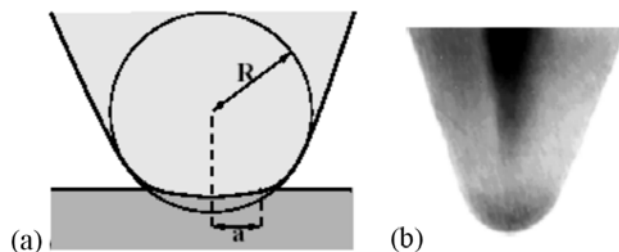
N – obciążenie,

A – powierzchnia styku,

R – promień ostrza,

K – efektywny moduł sprężystości.

Efektywny moduł sprężystości łączy w sobie własności sprężyste próbki i ostrza; jest o rząd wielkości większy od odpowiednich modułów sprężystości ostrza i próbki [72]. Odpowiedni schemat przedstawiono na rys. 46.



Rys. 46. a) Schemat „kontaktu Hertzowskiego”; b) zdjęcie (z elektronowego mikroskopu transmisyjnego) ostrza pokrytego węglem w celu otrzymania jego sferycznego charakteru [72]

Zespół prof. Schwarza, wykorzystując wytworzone w swoim laboratorium ostrza do mikroskopu AFM, które posiadały dobrze zdefiniowane sferyczne zakończenie i średnicę od kilku do 100 nm, wykazał [70] pełną zgodność wyników pomiarów z wyprowadzoną z powyższych równań (3) i (157) zależnością pomiędzy siłą nacisku a współczynnikiem tarcia dla „styku Hertzowskiego”, wyrażającą się następującym wzorem:

$$T = \pi \cdot S_c \left(\frac{RN}{K} \right)^{\frac{2}{3}} = \mu R^{\frac{2}{3}} \cdot N^{\frac{2}{3}} \quad (99)$$

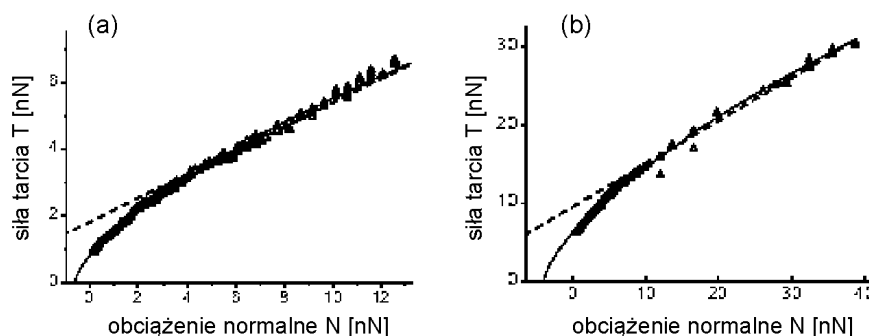
gdzie:

$$\mu = \frac{\pi \cdot S_c}{K^{\frac{2}{3}}} \quad (100)$$

Pokazane poniżej wykresy obrazują zgodność prezentowanych wzorów z wynikami pomiarów laboratoryjnych uzyskanych przez zespół prof. Schwarza. Przeprowadzono tam badania tarciove dla układów: ostrze pokryte amorficznym węglem – ostrze pokryte:

- diamentem,
- węglem amorficznym,
- powierzchnią pokrytą warstwą fullerenów C₆₀,
- mikią,
- grafitem,
- siarczkiem germanu.

Pomiary prowadzono w warunkach pokojowych oraz w atmosferze suchego argonu. Rysunek 47 prezentuje przykładowe wyniki pomiarów.



Rys. 47. Wyniki pomiarów dla: a) ostrza o średnicy 17 ± 5 nm, b) ostrza o średnicy 58 ± 10 nm; linia ciągła uzyskana z wyliczeń [70]

Typowy zakres obciążeń (N) przykładanych podczas pomiarów wykorzystujących mikroskopię sił atomowych wynosi 1 do 100 nN, powodując, że obszar styku wynosi kilka nm^2 . W praktyce oznacza to, że w procesach tarcia bierze udział kilkadziesiąt lub maksymalnie kilkaset atomów. Pozwala to na pomiary w quasi-punktowej skali i przy założeniu pełnej sprężystości próbek – właściwie w warunkach bezzużyciowych. W praktyce to ostatnie założenie jest bardzo trudne do spełnienia, ponieważ podczas pomiarów z wykorzystaniem mikroskopów AFM następuje powolny proces zużywania się ostrza. Bazując na powyższych danych, możemy oszacować ciśnienia panujące w strefie styku punkтового, zgodnie ze wzorem (19):

$$P = \frac{N}{A} \quad (19)$$

Przeliczając, otrzymujemy przy założonym obciążeniu $1 \div 100$ nN i obszarze styku tarcowego 10 nm^2 wartość ciśnienia w styku:

$$P = \frac{1 \div 100 \cdot 10^{-9} [\text{N}]}{10 \cdot 10^{-18} [\text{m}^2]} = 0,1 \div 10 [\text{GPa}]$$

Jak widać z powyższego wyliczenia, w styku tarcowym panują ogromne ciśnienia na poziomie ułamków lub pojedynczych GPa, co odpowiada lub nawet przewyższa ciśnienia panujące w normalnie pracujących układach makroskopowych przy stykach szczytów nierówności powierzchni trących.

Podsumowując powyższe rozważania, można jednak dojść do wniosku, że nie ma sprzeczności pomiędzy obserwowanym makroskopowo liniowym wzrostem siły tarcia w funkcji przykładanego obciążenia a obserwowaną na

poziomie atomowym zależnością z wykładnikiem $2/3$ (wzór (100)). Wynika to z faktu, że makroskopowe liniowe zwiększanie obciążenia powoduje liniowy wzrost liczby trących z sobą mikroobszarów, co jest słuszne dla ciał trących makroskopowo płaskich, lecz mikroskopowo chropowatych. Zostało to eksperymentalnie potwierdzone przez grupę Greenwooda [71, 72].

Jeżeli chodzi o prawo Coulomba (1781 r.), postulujące niezmienną siłę tarcia dla różnych prędkości poślizgu, można dobrze wyjaśnić jego zgodność na poziomie makroskopowym z obserwowanym na poziomie atomowym zjawiskiem *stick-slip*. Atomy pozostają ze sobą w stałym kontakcie, natomiast rośnie naprężenie wiązań pomiędzy nimi (okres *stick*). Po przekroczeniu granicznej wartości naprężeń następuje zerwanie oddziaływania pomiędzy danymi atomami i gwałtowny przeskok przez maksimum energetyczne powierzchni do następnego minimum, czyli statycznego oddziaływania z kolejnym atomem. Przeskok ten jest tak szybki, że w praktyce rzadko obserwuje się przesuwanie się powierzchni niesmarowanych ciał stałych z tą prędkością. Tak więc dopóki prędkość przesuwania się trących ciał nie przekroczy prędkości przeskoku oddziałujących ze sobą atomów pomiędzy trącymi ciałami, dopóty nie będzie obserwowana zależność siły tarcia od prędkości poślizgu.

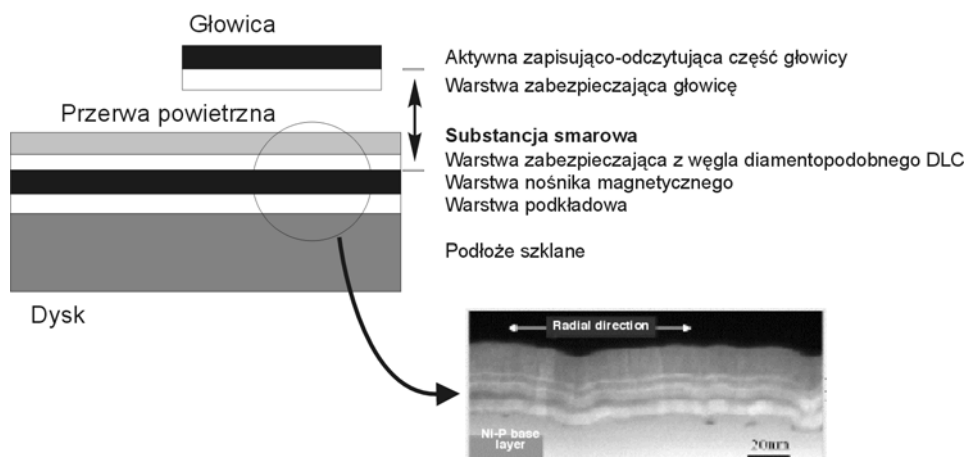
Najnowsze badania pokazują, że dla bardzo małych prędkości poślizgu występuje logarytmiczna zależność siły tarcia od nacisku w ruchu *stick-slip* [73].

4.3. MIKROMECHANIZMY

Aktualnie prowadzone badania zjawisk tarciovych na poziomie molekularnym i submolekularnym praktycznie są wykorzystywane w dwóch dziedzinach techniki: przy budowie twardych dysków (HDD) dla zabezpieczenia styku głowicy zapisująco-odczytującej z powierzchnią nośnika magnetycznego i w konstrukcjach elektromikromechanizmów (MEMS).

Dla lepszego zobrazowania skali problemów występujących w styku tarciovym pomiędzy głowicą a powierzchnią dysku HDD prześledźmy zmiany budowy jego powierzchni skorelowane ze wzrostem gęstości zapisu informacji. Schematyczny styk tarciovym przedstawiono na rys. 48.

Ogromne zapotrzebowanie na konstruowanie dysków HDD o coraz większej pojemności i coraz mniejszych wymiarach prowadzi do ciągłego wzrostu powierzchniowej gęstości zapisu magnetycznego, a to z kolei wymusza zmniejszenie odległości pomiędzy aktywnymi magnetycznymi warstwami dysku i głowicy.



Rys. 48. Styk tarciowy pomiędzy głowicą a powierzchnią twardego dysku HDD. Strzałka pokazuje odległość warstw aktywnych magnetycznie w procesie zapisu i odczytu danych; zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawia rzeczywistą strukturę powierzchni dysku [www.ibm.com]

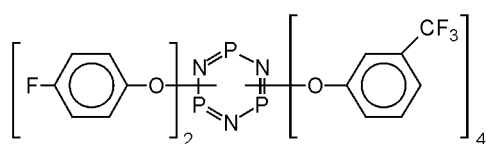
Tabela 3

Zestawienie grubości warstw styku tarciowego głowica – dysk HDD.
(materiały firmy IBM – www.ibm.com)

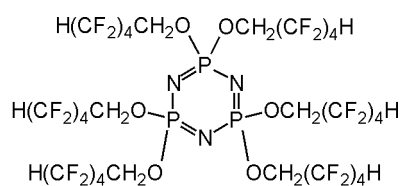
Gęstość zapisu (GB/cal ²)	Odległość warstw aktywnych magnetycznie (nm)	Grubość warstwy zabezpieczającej (nm)	Przerwa powietrzna (nm)	Grubość warstwy środka smarowego (nm)	Grubość warstwy zabezpieczającej głowicy (nm)
6,0	40,6	5,9	25,4	3,8	5,4
9,5	32,0	4,7	9,2	3,8	4,3
15	24,9	3,6	14,5	3,8	3,0
20	22,0	3,0	13,4	3,4	2,2
40	19,6	2,6	12,2	3,0	1,8
60	18,1	2,4	11,7	2,4	1,6
100	10,0	2,0	6,0	1,0	1,0

Jak widać z tabeli 3, grubość warstwy środka smarowego oscyluje obecnie na poziomie 1–4 nm, co w praktyce odpowiada zaledwie kilku lub kilkunastu warstwom molekularnym, a to z kolei powoduje utratę jego klasycznych właściwości hydrodynamicznych na rzecz powstania warstw quasi-stałych. Opracowano specjalne techniki badawcze pozwalające badać właściwości tego typu układów. Jednym z przykładów tego typu systemów jest SFA.

Jako środek smarowy najczęściej stosuje się perfluorowane polietery o prostej i rozgałęzionej strukturze łańcucha oraz częściowo podstawione atomami fluoru aromatyczne pochodne cyklofosfazenowe w czystej postaci lub jako dodatek do perfluorowanych eterów, które dodatkowo pełnią rolę stabilizatorów i zapobiegają degradacji środka smarowego. Przykłady komercyjnie stosowanych pochodnych cyklofosfazenowych przedstawiono na rys. 49.



X – 1P (średni skład)



X – 100 (główny składnik)

Rys. 49. Komercyjnie stosowane środki oparte na pochodnych cyklofosfazenowych: X1-P i X-100

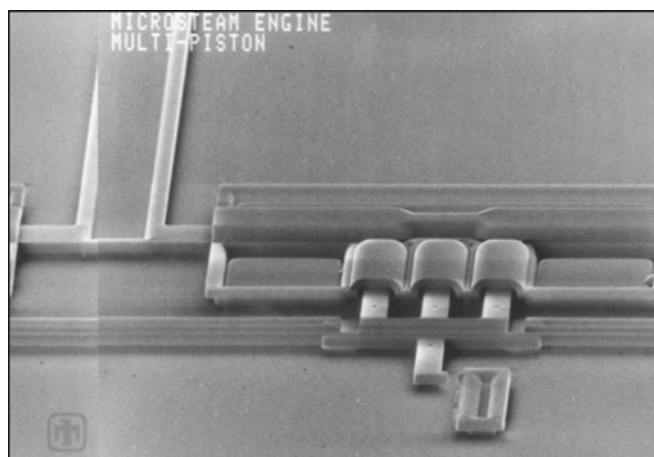
Kolejną bardzo ciekawą i dynamicznie rozwijającą się dziedziną, w której problemy tarcia nabierają szczególnego znaczenia, jest nanotechnologia. Jednym z najbardziej spektakularnych technologii są mikroelektromechanizmy zwane w skrócie MEMS. Ich wytwarzanie opiera się na szeroko wykorzystywanych w mikroelektronice technikach litograficznych, gdzie podstawowym materiałem budulcowym jest krzem amorficzny, bardzo często modyfikowany poprzez nanoszenie cienkich warstw innych materiałów, np. azotku krzemu. Praktyczne wytwarzanie układów MEMS opanowano jak dotychczas jedynie w kilku ośrodkach naukowo-przemysłowych, głównie na terenie USA, takich jak: Sandia Laboratory, Bell Laboratory czy MIT (Massachusetts Institute of Technology). Najbardziej aktualne wyniki badań prezentowane są na stronach WWW wspomnianych instytucji. Ze stron tych pochodzą prezentowane poniżej mikrografie wykonane za pomocą skaningowych mikroskopów elektro-
nowych.

Przytoczone zdjęcia miały za zadanie zilustrowanie niecodziennych możliwości, jakie niesie za sobą tak ogromna miniaturyzacja. Jednak działanie tego typu mechanizmów również w świecie makroskopowym silnie zależy od procesów tarcia, jakie zachodzi pomiędzy poruszającymi się elementami. Aby mogły prawidłowo i bezawaryjnie funkcjonować, układy MEMS muszą być smarowane. Ze względu na występowanie sił kapilarnych praktycznie niemożliwe jest zastosowanie ciekłych środków smarowych w klasycznej postaci. Problem ten rozwiązuje się, stosując smarowanie gazami – szczególnie w mechanizmach o ruchu obrotowym i o bardzo dużej prędkości obrotowej.

Drugą drogą jest modyfikacja powierzchni pracujących mikroelementów z wykorzystaniem super cienkich warstw środka smarowego o grubościach rzędu kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Intensywnie prowadzone są również prace nad chemicznym wiązaniem środka smarowego ze smarowaną powierzchnią. Prace te są praktycznie dopiero w początkowej fazie i bardzo wiele problemów nadal pozostaje nierozwiązanych.



Rys. 50. Mechanizm zapadkowy wykonany z amorficznego krzemu
(zdjęcie pochodzi ze strony www.mems.sandia.gov)



Rys. 51. Mikrosilnik parowy
(zdjęcie pochodzi ze strony www.mems.sandia.gov)

5. SMAROWANIE POWIERZCHNI TARCIA

Wiemy już, że istotną rolę w procesie tarcia odgrywa tzw. trzecie ciało wypełniające obszar pomiędzy powierzchniami tarcia. Jest to cienka warstwa, w której mają miejsce również procesy tarcia. Warstwa ta zawiera środek smarowy oraz produkty jego przemian tribochemicznych i produkty zużycia. Smarowanie jest jedną z najstarszych technologii w świecie. Tłuszcze zwierzęce i roślinne były używane do obniżania tarcia i zużycia. Z rozwojem technologii smarowanie stawało się coraz bardziej wyszukane, a teorie smarowania są rozwijane, aby spełnić wymagania technologii. Smarowanie jest procesem bardzo złożonym; o jego skuteczności decydują mechaniki płynów i styków ciał stałych, właściwości materiałów, kinetyka termicznego utleniania i chemizm materiałów tribologicznych.

Smarowanie można zdefiniować jako metodę stosowaną do kontroli tarcia i zużycia współpracujących powierzchni we względnym ruchu, pod obciążeniem. Główna rola substancji smarowej polega na rozdzieleniu powierzchni parą trącej warstwą tej substancji i na tworzeniu warstewek granicznych zmniejszających opory tarcia i zużycie tribologiczne. Ponadto środek smarowy odprowadza ze strefy tarcia ciepło tarcia, zanieczyszczenia i produkty zużycia, zabezpiecza powierzchnie przed korozją, uszczelnia układ smarowy oraz spełnia również inne funkcje specjalne, jak np. elektroizolacyjne itp. Stosowane środki smarowe zostały obszernie omówione w poprzednim rozdziale. Gazowe i ciekłe środki smarowe zabezpieczają powierzchnię styku tarciovego przy niższych obciążeniach w smarowaniu hydrodynamicznym. Kiedy obciążenie jest wysokie i/albo prędkość jest niska, wymieniony rodzaj smarowania jest niedostateczny; występuje wtedy smarowanie elastohydrodynamiczne. Warunki panujące w styku tarciovym są najbardziej zależne od chropowatości powierzchni, ciśnienia w warstwie środka smarowego, obciążenia normalnego, twardości materiału, jak również od innych parametrów.

Smarowanie hydrodynamiczne odkrył i zanalizował już w 1880 r. Reynolds. Ten rodzaj smarowania i smarowania EHD są w chwili obecnej najlepiej poznane. W początkowych badaniach smarowania hydrodynamicznego stwierdzono, że olej mineralny i ciekłe tłuszcze roślinne o tej samej lepkości i tworzące taką samą warstwę hydrodynamiczną dawały różne wartości zużycia i współczynnika tarcia. Wprowadzono wtedy pojęcie „smarności” (*oiliness*), nazwane później „smarowaniem granicznym”, gdy ustalono, że różnice w efektywności smarowania różnych środków smarowych związane są z ich

specyficznym zachowaniem się powierzchniowym. Stwierdzono to w 1914 r., kiedy wykryto, że smarność jest zależna od zawartości środka powierzchniowo czynnego w oleju mineralnym. Od tego momentu przedstawiane były różne hipotezy smarowania granicznego, które wynikają:

- ze wzrostu lepkości na granicy ciało stałe – ciecz,
- z powstawania produktów reakcji składników środka smarowego na powierzchni tarcia,
- ze zwilżania powierzchni tarcia i w następstwie tego zmiany napięcia powierzchniowego środka smarowego.

Od 1920 r. wiadomym jest, iż **warstwy graniczne są warstwami zaadsorbowanymi fizycznie lub/i reakcyjnymi na powierzchni tarcia.**

Taki model był powszechny przez następne 60 lat. Użycie w samochodach bardzo obciążonych przekładni (lata dwudzieste ubiegłego wieku) wymusiło stosowanie dodatków uszlachetniających, działających w ekstremalnych warunkach (naciskach) – tzw. dodatki EP. Tworzą one na powierzchni reakcyjne warstwy graniczne, zapobiegające występowaniu styku metal – metal, zmniejszając adhezję powierzchni tarcia i w efekcie – zacieraniu węzłów tarcia. Inny rodzaj warstwy granicznej powstaje w reakcjach dialkyloditiofosforanów cynku na powierzchniach tarcia jako szklista warstwa polifosforanów. Nadal bardzo ważne są warstwy graniczne tworzone przez modyfikatory tarcia; są to zaadsorbowane na powierzchni tarcia warstwy kwasów, amin i alkoholi tłuszczowych lub depozyty powierzchniowe cząstek stałych smarów (np. MoS_2), polimerów (tzw. polimery tarcia). Aż do lat siedemdziesiątych XX w. nie było zgodności wśród badaczy co do grubości warstw granicznych; czy są to jedna lub dwie grubości cząsteczek, czy od kilku do kilkuset grubości molekularnych.

Pomimo bardzo dużego znaczenia smarowania granicznego, ten rodzaj smarowania jest mało poznany. Są dwa powody utrudniające poznanie mechanizmu smarowania granicznego. Po pierwsze, trudno jest przeprowadzić analizę chemiczną warstw granicznych, ponieważ są one bardzo cienkie i występują pomiędzy stałą parą styku tarciowego. Po drugie, występuje – jak podano wyżej – kilka rodzajów warstw granicznych: od względnie grubych warstw nieorganicznych do lepkich warstw cieczy bardzo blisko stałej powierzchni tarcia; ponadto mogą one również współistnieć. W połowie lat dziewięćdziesiątych zastosowano do ich badań nowe techniki, które pozwalają mierzyć składy i właściwości warstw granicznych obecnych na powierzchniach pokrytych środkiem smarowym nawet w czasie procesu tarcia. Do tych technik, omówionych przez Spikesa [74], zalicza się aparat równowagi sił [75], interferometria ultracienkiej warstwy [76], mikroskopia STM i AFM oraz odmiana absorpcji promieni X – EXAFS (rozszerzona absorpcja promieni X subtelnych struktur) i XANES (absorpcja promieni X bliska brzegowej strukturze).

Techniki te pozwoliły ustalić, że na gładkich powierzchniach ciecz może tworzyć warstwę graniczną o grubości kilku średnic cząsteczkowych. Nie występuje takie uwarstwienie w przypadku powierzchni o małej chropowatości [77].

Natomiast polimery – zarówno w roztworze, jak i w stanie ciekłym – tworzą nieruchome warstwy na powierzchni ciał stałych, o grubości charakterystycznej dla promienia hydrodynamicznego kłębka polimeru w roztworze [78]. Ciśnienia i szybkości ścinania są dla tych warstw małe, dużo mniejsze niż te, występujące w smarowaniu granicznym. Polimery polarne tworzą warstwy mniej sprężyste i bardziej jednorodne.

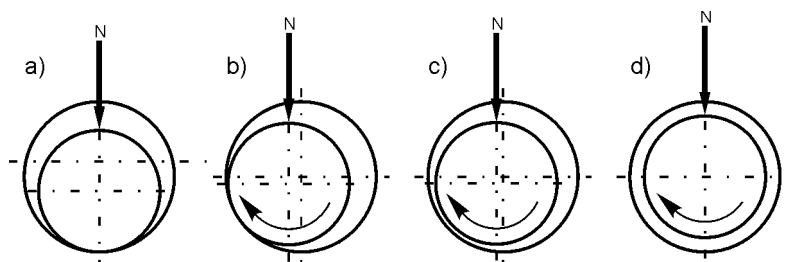
Również smarowanie mieszane jest bardzo ważne w eksploatacji maszyn i urządzeń mechanicznych. Podobnie jak smarowanie graniczne, ten rodzaj smarowania jest słabo zbadany.

Smarowanie mieszane występuje jako jednoczesne smarowanie płynne (hydrodynamiczne lub elastohydrodynamiczne) i graniczne stykających się wierzchołków nierówności. W styku wierzchołków nierówności występuje zwykle smarowanie mikroelastohydrodynamiczne z udziałem bardzo lepkiej, płynnej warstwy środka smarowego.

Do badań smarowania mieszanego użyteczna jest interferometryczna technika pomiaru grubości warstw. Omówienie wyników takich badań przedstawione jest w pracy Spikesa [76].

5.1. SMAROWANIE HYDRODYNAMICZNE I ELASTOHYDRODYNAMICZNE

Smarowanie hydrodynamiczne występuje przede wszystkim w łożyskach ślizgowych (rys. 6); celowe jest więc wyjaśnienie mechanizmu tego rodzaju smarowania na przykładzie ślizgowych łożysk poprzecznych, w czym pomocna jest analiza rysunku 52.



Rys. 52. Położenie czopa w łożysku przy różnych obrotach czopa: a) w spoczynku ($n = 0$); b) mała liczba obrotów; c) duża liczba obrotów; d) bardzo duża liczba obrotów ($n = \infty$) [6]

Na rys. 52a [6] pokazano położenie czopa w łożysku będącym w stanie spoczynku. Pomiędzy czopem a panewką znajduje się jedynie cienka zaadsorbowana warstwa oleju o grubości kilku cząsteczek. Obecność tej warstewki wynika z adhezyjnych własności oleju do powierzchni metalicznych. Należy

zaznaczyć, że warstewki oleju przylegające do powierzchni czopa i panewki są jednak zbyt cienkie, aby zapewnić smarowanie płynne. Z chwilą, gdy czop zacznie wykonywać ruch obrotowy, warstwy oleju są przesuwane z różną prędkością V , największą przy powierzchni czopa (jak pokazano na rys. 53) i wciskane pomiędzy czop i panewkę wskutek działania sił międzycząsteczkowych (rys. 52b). w wyniku tego powstaje wysokie ciśnienie, zwane klinem olejowym (rys. 52c i 52d). W miarę zwiększania prędkości czopa wzrasta ciśnienie oleju, które unosi czop i oddziela od panewki.

Pomiędzy czopem a panewką tworzy się ciągła warstewka oleju – występuje więc trwałe tarcie płynne. Wielkość siły tarcia w smarowaniu hydrodynamicznym w przypadku trwałej płynnej warstwy środka smarowego, wtedy gdy czop i panewka są ściśle współosiowe (rys. 53), wyraża wzór (35):

$$T = \eta \frac{V \cdot A}{h}$$

gdzie:

η – lepkość dynamiczna,

V – prędkość ślizgania,

A – wielkość współpracujących powierzchni tarcia,

h – grubość warstwy środka smarowego.

Współczynnik tarcia dynamicznego określa wzór:

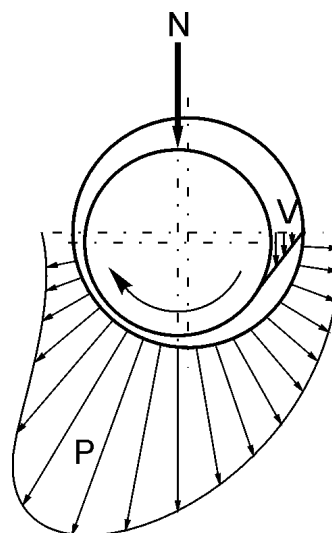
$$\mu = \frac{T}{N} = \frac{V \cdot \eta \cdot A}{h \cdot N} \quad (101)$$

Ponieważ średnie ciśnienie w łożysku ze wzoru (19) $P = \frac{N}{A}$, to:

$$\mu = \frac{\eta \cdot V}{h \cdot P} \quad (102)$$

Przemieszczanie czopa względem panewki, a więc i grubości warstewki smarowej, zależą od prędkości obrotowej czopa, lepkości oleju i ciśnienia jednostkowego. Zależność tę określa parametr z :

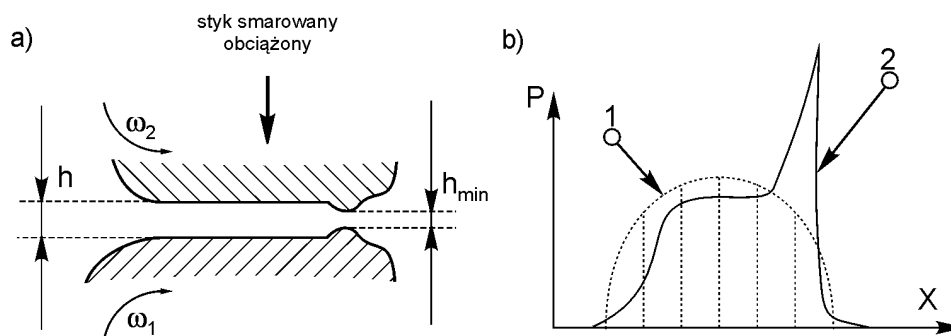
$$z = \frac{\eta \cdot V}{P} \quad (103)$$



Rys. 53. Rozkład ciśnienia P i prędkości V warstw środka smarowego w łożysku ślizgowym poprzecznym smarowanym hydrodynamicznie; N – obciążenie łożyska [6]

Im większy jest iloczyn $\eta \cdot V$, tym większe jest przemieszczenie czopa względem panewki, a zatem większa grubość warstewki smarowej. Należy zauważyć, że parametr $\frac{\eta \cdot V}{P}$ wynika z hydrodynamicznej teorii smarowania, występuje bowiem we wzorze określającym współczynnik tarcia przy smarowaniu płynnym. Parametr ten ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ może służyć do oceny, czy łożysko pracuje w warunkach niebezpiecznych, czyli inaczej: czy nie grozi przerwanie warstewki smarowej. Ponieważ parametr $\frac{\eta \cdot V}{P}$ określa grubość warstewki smarowej, to określa również wartość współczynników tarcia. Inne bowiem opory tarcia będą występować, gdy powierzchnie skojarzone są oddzielone od siebie grubą warstwą oleju, inne zaś, gdy wierzchołki nierówności tych powierzchni będą się stykały (smarowanie graniczne lub półpłynne).

Na rys. 54 przedstawiono kształt warstwy elastohydrodynamicznej i rozkład ciśnienia w styku tarciovym. Współpracujące powierzchnie stają się w obszarze styku, w czasie jego tworzenia, w przybliżeniu równoległe. Przy wylocie występuje zmniejszenie (ok. 20%) grubości warstwy środka smarowego. W obszarze tym rozkład ciśnienia zbliżony jest do rozkładu nacisków Hertza. Na wylocie styku kształt sprężyste zdeformowanej powierzchni (zmniejszenie grubości warstwy) implikuje gwałtowny wzrost ciśnienia cieczy.



Rys. 54. Tworzenie warstwy elastohydrodynamicznej, a) kształt warstwy cieczy smarującej, b) rozkład ciśnienia: 1 – styk niesmarowany z odkształceniem Hertza, 2 – styk smarowany [3]

Zależnie od geometrii styku tarciovego, właściwości ciekłego środka smarowego i warunków pracy pary tarciovej wyróżnia się trzy główne rodzaje smarowania:

- 1) hydrodynamiczne i elastohydrodynamiczne ($h \gg \delta$),
- 2) mieszane ($h \approx \delta$),
- 3) graniczne ($h \ll \delta$).

gdzie:

h – grubość warstwy ciekłego środka smarowego,

δ – zredukowane odchylenie standardowe rozkładu wysokości nierówności powierzchni tarcia,

$\delta = (\delta_1^2 + \delta_2^2)^{\frac{1}{2}}$, w tym δ_1 i δ_2 są odchyleniami standardowymi rozkładu wysokości nierówności odpowiednio dla obu powierzchni styku.

Względna grubość warstwy smarowej zwana jest również specyficzną grubością warstwy λ i wyrażona jest wzorem:

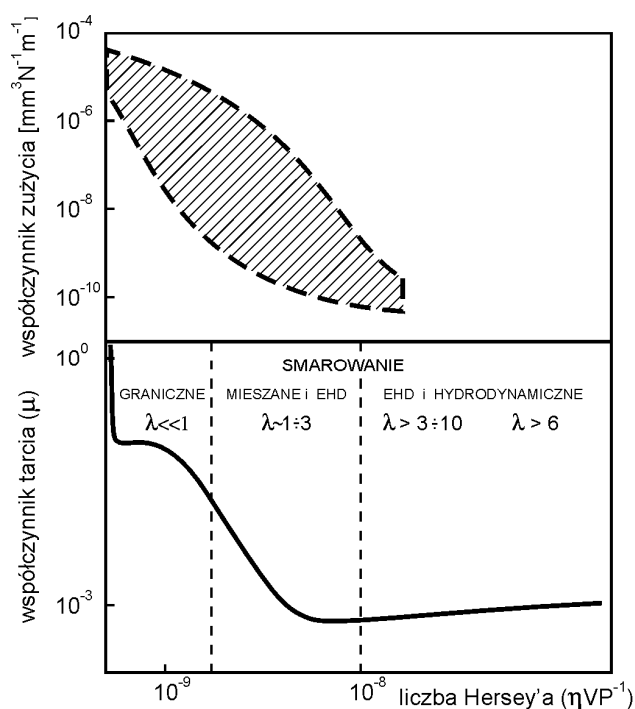
$$\lambda = \frac{h_{min}}{\delta} \quad (104)$$

gdzie:

h_{min} – minimalna grubość warstwy.

Stosowana jest ona dla lepszego zrozumienia krzywej Stribeck (rys. 55). Współczynnik tarcia zależy od wielkości względnej grubości warstwy smarowej.

Wartości te są widoczne na rysunku dla poszczególnych rodzajów smarowania.



Rys. 55. Krzywa Stribeck; zależność rodzajów smarowania od liczby Hersey'a

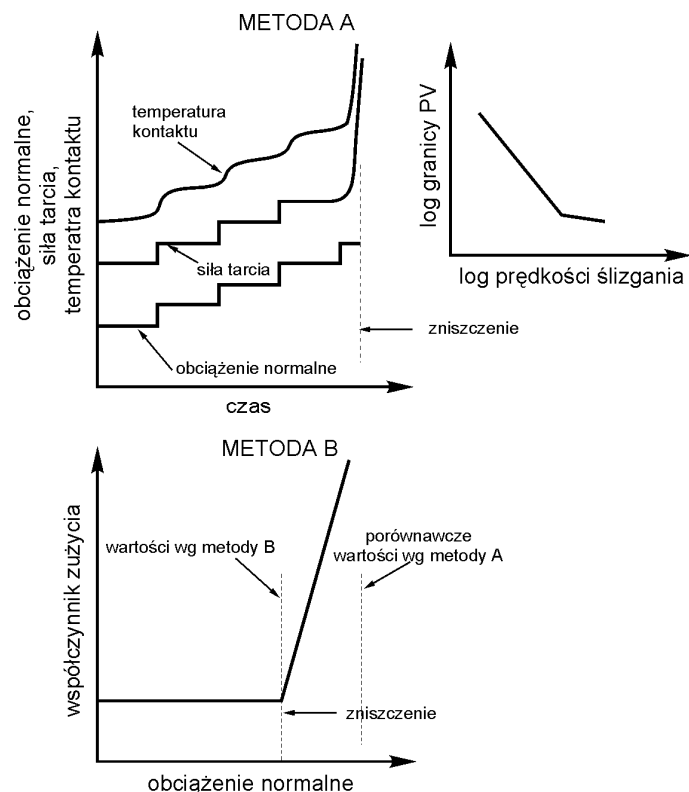
Występowanie wszystkich rodzajów smarowania w łożysku ślizgowym, w zależności od warunków pracy środka smarowego, dobrze przedstawia diagram Stribeck (rys. 55). Ujmuje on zależność współczynnika tarcia od grubości warstwy środka smarowego (h), lepkości dynamicznej (η), prędkości ślizgania (V) i nacisku (P). Parametr bezwymiarowy $\frac{\eta \cdot V}{P}$ nazywany jest liczbą lub parametrem Herseya. W momencie rozpoczęcia pracy węzła tarcia prędkość jest bliska zera, również liczba Herseya i grubość warstwy środka smarowego są bliskie zera. Z diagramu widać, że μ jest wtedy maksymalny, występuje wówczas tarcie suche i graniczne. Ze wzrostem prędkości ślizgania liczba Herseya i grubość warstwy czynnika smarowego rosną i μ maleje, osiągając wartość minimalną na początku tarcia płynnego. Wydzielone w procesie tarcia ciepło obniża lepkość dynamiczną i tym samym maleje liczba Herseya. Zwiększanie obciążenia łożyska prowadzi do tego samego; w konsekwencji warunki pracy węzła tarcia ulegają pogorszeniu (współczynnik tarcia rośnie). Największe zużycie występuje w smarowaniu granicznym, mniejsze w smarowaniu mieszanym, a najmniejsze w smarowaniu EHD. W smarowaniu hydrodynamicznym zużycie nie występuje.

Przy wysokich wartościach P i V następuje katastroficzne uszkodzenie materiału styku tarcioowego spowodowane mechaniczną degradacją przez ciepło tarcia. Miarą tych wartości jest graniczna wartość (limit) PV .

Do ustalenia limitu PV stosuje się dwie metody (rys. 56). W metodzie A graniczną wartość PV wyznacza się z zależności siły tarcia i temperatury powierzchni międzyfazowej dla różnych, skokowo podwyższanych wartości obciążenia przy stałej prędkości ślizgania. Przy pewnym obciążeniu następuje gwałtowny wzrost siły tarcia i temperatury tarcia, przy których występuje katastroficzne uszkodzenie powierzchni.

Obciążenie, poprzedzające to, które powoduje zniszczenie układu tarcioowego, pomnożone przez prędkość ślizgania daje wartość limitu PV . Powtórzenie testu A dla kilku prędkości pozwala ustalić graniczną wartość PV z wykresu zależności logarytmicznych prędkości ślizgania i limitu PV . W metodzie B wykorzystuje się wartość współczynnika zużycia (ze wzoru Archarda 41), który praktycznie jest stały, poniżej limitu PV . W metodzie B wyznacza się zależność współczynnika zużycia od normalnego obciążenia, przy stałej prędkości ślizgania. Obciążenie, powyżej którego gwałtownie rośnie iloczyn współczynnika zużycia i prędkości ślizgania, daje wartość graniczną PV .

Wartość graniczna PV wyznaczana metodą B jest mniejsza od wartości uzyskanej metodą A. Dla celów praktycznych, przy konstruowaniu węzła tarcia przyjmuje się wartość PV wyznaczoną metodą B.



Rys. 56. Schematyczne przedstawienie zmian obciążenia normalnego, siły tarcia i temperatury kontaktu w czasie oraz zmian współczynnika zużycia ze zmianą obciążenia normalnego przy oznaczaniu granicy PV dla materiałów węzłów tarcia [8]

Przy tarcia (smarowaniu) płynnym istotną rolę odgrywa temperatura (w smarowaniu hydrodynamicznym) i ciśnienie (smarowanie EHD). Lepkość zmienia się ze zmianą temperatury, ciśnienia i szybkości ścinania. Z wielu wzorów ujmujących spadek lepkości od temperatury praktyczne zastosowanie dla olejów smarowych znalazł wzór Walthera:

$$\eta_0 = k \cdot e^{\frac{\Theta_1}{\Theta_2 + T}} \quad (105)$$

gdzie:

η_0 – lepkość dynamiczna [P·s],

T – temperatura [°C],

k – stała [P·s],

Θ_1, Θ_2 – stałe [°C].

Przy ciśnieniu w styku tarciovym powyżej 25 MPa, a także przy smarowaniu EHD obserwuje się znaczny wzrost lepkości przy wzroście ciśnienia, co opisane jest wzorem:

$$\eta_p = \eta_0 \cdot e^{\alpha P} \quad (106)$$

gdzie:

η_0, η_p – lepkości dynamiczne odpowiednio dla atmosferycznego i mierzonego ciśnienia,

α – ciśnieniowy współczynnik lepkości (o wartościach w przedziale 0,01÷0,04 MPa⁻¹),

P – ciśnienie [P].

Dla obliczeń lepkości w tarcu EHD stosuje się wzór:

$$\eta_p = \eta_0 \exp \left\{ \frac{\alpha \cdot P_0}{z} \left[\left(1 + \frac{P}{P_0} \right)^2 \right] - 1 \right\} \quad (107)$$

gdzie:

α – ciśnieniowy współczynnik lepkości,

z – parametr modyfikujący wzrost lepkości ze wzrostem ciśnienia,

P – ciśnienie [P],

P_0 – stała.

Wzrost ciśnienia o ok. 2,5 MPa równoważy spadek lepkości spowodowany wzrostem temperatury o 1 °C.

Wpływ szybkości ścinania na lepkość olejów zawierających dodatki lepkościowe i wiskozatory przedstawiony jest równaniem:

$$\dot{\eta}(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^n} \quad (108)$$

gdzie:

η_0 – lepkości przy niskim ścinaniu,

η_∞ – lepkości przy ograniczonym wysokim ścinaniu,

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania,

$\dot{\gamma}_c$ – szybkość ścinania, której lepkość zawarta jest pomiędzy η_0 i η_∞

n – stała.

Teoria EHD jest dobrze opracowana, pozwala obliczyć temperaturę powierzchni, grubość warstwy środka smarowego i ciśnienie hydrodynamiczne.

Jak pracuje relatywnie gruba warstwa środka smarowego? Na ten temat jest wiele spekulacji – uważa się, że zachodzi w niej łatwe powierzchniowe ścinanie warstwy: warstwa ta zabezpiecza powierzchnie przed adhezją; występujące zróżnicowane prędkości w warstwie powoduje akomodacja naprężeń ścinania; miękka sprężysta warstwa moderuje rozkład odkształceń, zabezpieczając przed pękaniem powierzchni tarcia.

Z dalszym wzrostem ciśnienia w warunkach EHD następuje w styku deformacja plastyczna nierówności powierzchni, a grubość ciekłej warstwy maleje. Kiedy jej grubość spada poniżej średniej nierówności powierzchni, ich współdziałanie jest dominujące i występuje wtedy smarowanie graniczne.

5.2. SMAROWANIE GRANICZNE

Z rozważań na łamach tej książki, szczególnie o procesach fizykochemicznych i tworzeniu warstw granicznych w procesach tarcia, wynika, że teoria smarowania granicznego nie jest dobrze poznana i wiele szczegółów tego procesu jest niezrozumiałe.

W smarowaniu granicznym składniki środka smarowego tworzą sprężystą warstwę adsorpcyjną lub/i reakcyjną. Warstwy takie obniżają naprężenia i odkształcenia w międzyfazie przez modyfikowanie rzeczywistego styku na poziomie nierówności. Kiedy naprężenie ścinania jest dostatecznie duże, ścinana jest warstwa zamiast powierzchni materiału pary trącej. Warstwy graniczne muszą silnie przylegać do powierzchni ciała stałego, posiadać dużą siłę kohezji zdolną do przeciwdziałania ścinaniu oraz dobrą reaktywność z powierzchnią, aby aktywne składniki środka smarowego zregenerowały nową warstwę graniczną na czas następnego cyklu ślizgania. Lepkość środka smarowego ma bardzo mały albo żaden wpływ na ten proces, ponieważ nie występuje tam smarowanie hydrodynamiczne. Chemiczna warstwa graniczna może być natury organicznej albo/i nieorganicznej. Dokładna natura tych warstw i kinetyka procesu ich tworzenia i ich destrukcji nie jest jasno zdefiniowana. Zakłada się, że warstwa reakcyjna jest „zakotwiczona” na powierzchni przez wiązania chemiczne. Wpływ warstw granicznych na właściwości mechaniczne węzła tarcia również nie jest poznany. Wynika to z faktu, że kompozycja chemiczna tych warstw jest bardzo zróżnicowana, zależnie od warunków tarcia. Natura tych warstw zależy od warunków pracy węzła tarcia, otoczenia, chemii środka smarowego, składu powierzchni i historii obciążenia. Smarowanie graniczne odgrywa coraz istotniejszą rolę z powodu wprowadzania nowych zaawansowanych materiałów konstrukcyjnych oraz coraz większych obciążeń i małych

prędkości ślizgania w styku tarciovym. Tworzenie i właściwości adsorpcyjnych warstw granicznych zostaną omówione później.

Na podstawie dotychczasowej wiedzy w tab. 4 przedstawiono mechanizmy tworzenia reakcyjnych warstw smarujących granicznie.

Tabela 4

Reakcyjne warstwy graniczne

Składniki powierzchni	Środki smarowe	Otoczenie – atmosfera
główne składniki reakcyjne tlenki składniki pozostałe	węglowodory, organiczne związki tlenu, azotu, fosforu i siarki	woda, tlen, inne zanieczyszczenia.
Czynniki aktywizujące reakcje tribochemiczne		
	temperatura, ciśnienie, emisja cząstek, rozrywanie wiązań, aktywne miejsca na powierzchni, działanie katalityczne, adsorpcja.	
Reakcje tribochemiczne		Wydajność reakcji tribochemicznych
reakcje konkurencyjne reakcje w masie środka smarowego reakcje na powierzchni		dynamika generacji ciepła szybkość dyfuzji tlenu kinetyka reakcji rozkład statystyczny produktów reakcji
Produkty reakcji		
ciała stałe, ciekłe, gazy		
efektywne smarowanie: siły kohezyjne, warstwy na strukturze sieci, siły adhezyjne, tlenki smarujące, organometaliczne polimery, siła wiązań cząsteczkowych, warstwy nieorganiczne.	obojętne: produkty degradacji, polimery długołańcuchowe.	pogarszające efektywność smarowania przez: zużycie korozyjne, pękanie powierzchni, zużycie ściernie.

5.3. REOLOGIA CIENKICH WARSTW CZĄSTECZKOWYCH

Zależnie od nacisków panujących w styku tarciovym zmienia się grubość warstw cieczy i ich właściwości fizyczne. Zmiany właściwości cieczy można

analizować w trzech głównych zakresach: płynnym, mieszanym i granicznym; w tabeli 5 przedstawione są charakterystyczne warunki dla odpowiednich zakresów smarowania oraz właściwości statycznych i dynamicznych cieczy smarujących.

Tabela 5

Trzy główne zakresy tribologiczne charakteryzujące zmiany właściwości cieczy smarnych poddanych wzrastającym naciskom pomiędzy dwiema powierzchniami ciał stałych

Zakres	Warunki uzyskania zakresu smarowania	Właściwości statyczne/równowagowe	Właściwości dynamiczne
Płynny	<ul style="list-style-type: none"> – gruba warstwa ($>10\sigma, \gg R_g$) – małe lub zerowe obciążenie – duża szybkość ścinania 	<ul style="list-style-type: none"> – ciągłość właściwości w objętości: – gęstość – powierzchniowe uporządkowanie niedalekiego zasięgu 	<ul style="list-style-type: none"> – ciągłość właściwości w objętości: – lepkość niutonowska – krótkie czasy relaksacji – brak temperatury zeszklenia – brak punktu plastyczności – smarowanie EHD
Mieszany lub pośredni	<ul style="list-style-type: none"> – pośrednie grubości warstw (4–10 średnic cząsteczek, $\approx R_g$ dla polimerów) – małe obciążenia 	<ul style="list-style-type: none"> zmodyfikowane właściwości cieczy: – zmodyfikowane pozycyjne i orientacyjne uporządkowanie – cząsteczkowe uporządkowanie od średniego do długiego zasięgu – stany dużego „zaplątania” cząsteczek 	<ul style="list-style-type: none"> zmodyfikowane właściwości reologiczne: – przepływy nieniutonowskie – stany zeszklenia – długie czasy relaksacji – smarowanie mieszane
Graniczny	<ul style="list-style-type: none"> – cienkie warstwy cząsteczkowe (< 4 średnic cząsteczki) – duże obciążenie – mała szybkość ścinania – gładka powierzchnia lub małe nierówności 	<ul style="list-style-type: none"> początek właściwości nieciekłopodobnych: – przejście fazowe od ciekłopodobnego do stałopodobnego – pojawienie się nowych stanów ciekłokrystalicznych – epitaksjalna indukcja – uporządkowania dalekiego zasięgu 	<ul style="list-style-type: none"> początek właściwości tribologicznych: – brak przepływu aż do punktu plastyczności lub krytycznego naprężenia ścinającego – zachowanie się warstwy jak ciała stałopodobnego, charakteryzujące się dyfuzją defektów, ruchem dyslokacji i topnieniem pod wpływem ścinania – smarowanie graniczne

σ – średnica cząsteczki cieczy, R_g – promień żyroskopowy.

Jednym z najbardziej aktualnych problemów do rozwiązania jest uzyskanie informacji o dynamicznych wydarzeniach zachodzących w mikroskali. Do niedawna stosowane analityczne metody badań pozwalały kontrolować jedynie

powierzchnie przed i po ślizganiu, co nie daje żadnych informacji o wielu międzyfazowych stanach, gdzie obecność środka smarowego jest istotnym składnikiem fizycznego stanu. Dalszym ważnym problemem jest scharakteryzowanie prawdziwej powierzchni styku i grubości ciekłej warstwy podczas przepływu. Zagadnienie to komplikuje jednak powierzchniowa chropowatość.

Eksperymentalnie bardzo trudno jest ustalić, jaki rodzaj tarcia występuje w styku tarcia ślizgowego. Do jego ustalenia służy krzywa Stribeck. Dla grubej warstwy środka smarowego, której zachowanie można opisać właściwościami środka smarowego, siła tarcia, zgodnie z wcześniej podanym wzorem (35), jest wprost proporcjonalna do lepkości dynamicznej, powierzchni styku i prędkości ślizgania, a odwrotnie proporcjonalna do odległości między powierzchniami tarcia. Szybkość ścinania, zgodnie ze wzorem, jest stosunkiem prędkości ślizgania do grubości warstwy. Przy wyższych prędkościach ścinania pewne właściwości cieczy – głównie lepkość – zmieniają się. „Efektywną” lepkość, to znaczy lepkość cieczy obciążonej w warstwie smarowej, wyraża wzór:

$$\eta_{\text{efekt}} = \dot{\gamma}^n \quad (109)$$

gdzie:

$n = 0$ – dla cieczy niutonowskich (wtedy $\eta_{\text{efekt}} = \eta_{\text{masy}}$),

$n > 0$ – dla cieczy zagęszczonych przez ścinanie (ciecz o odwróconej plastyczności, ciecz dylatacyjna),

$n < 0$ – dla cieczy rozrzedzonej (ciecz pseudoplastyczna).

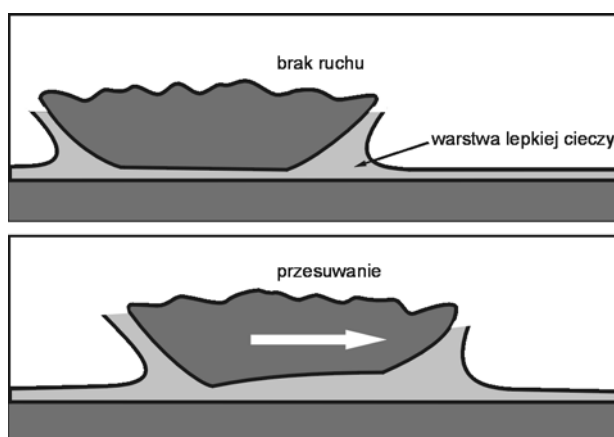
Ta trzecia staje się mniej lepka, tzn. łatwiej przepływa ze wzrostem szybkości ścinania. Z rozważań tych wynika, że wzór (35) dla smarowania EHD jest prawdziwy, jeśli w miejsce lepkości cieczy jest wstawiona lepkość efektywna (η_{efekt}), siłę tarcia kinetycznego wyraża wtedy wzór:

$$T_k = \frac{\eta_{\text{efekt}} \cdot A \cdot v}{h} \quad (110)$$

Dodatkowy wpływ na η wynika ze wzrostu lokalnych nacisków objawiających się wzrostem szybkości ścinania, co powoduje wzrost lepkości, a co za tym idzie – siły tarcia. Przy wysokiej szybkości ścinania występuje sprężyste odkształcanie powierzchni tarcia w wyniku narastania sił hydrodynamicznych działających na powierzchnię (rys. 57) [79]. Ta deformacja zmienia siłę tarcia hydrodynamicznego w smarowanie EHD.

Te właściwości cieczy są prawdziwe zarówno w warunkach statycznych i dynamicznych dla warstw o grubości większej od ok. $5 \div 10$ średnic cząsteczek cieczy. Dla wody o grubości warstwy tak małej jak 2 nm lepkość zmienia się $\pm 10\%$, niezależnie od występowania elektrostatycznej warstwy podwójnej lub sił

hydratacji. Trzeba zwrócić uwagę na fakt istotny tu i potem przy dyskusji zachowania się cieczy o mniejszych grubościach, że zjawiska te są związane z obecnością drugiej powierzchni ciała stałego, i że nie zależą od właściwości powierzchni, a od tego, jak daleko są powierzchnie od siebie. Zjawiska zależą od stanu cieczy i współoddziaływań między nimi.



Rys. 57. Powstawanie smarowania EHD przy bardzo dużej szybkości ścinania [79]

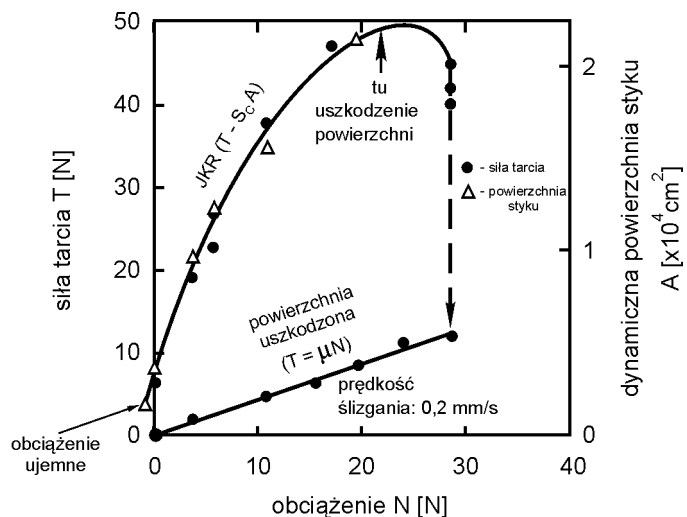
5.4. TARCIE MIĘDZYFAZOWE I GRANICZNE

Rysunek 58 pokazuje zależności powierzchni styku A i siły tarcia T od obciążenia dla tarcia dwóch niesmarowanych gładkich powierzchni miki w styku adhezyjnym w suchej atmosferze azotu [42]. Siła tarcia jest proporcjonalna do powierzchni styku (równanie 3). Jest to przykład mało obciążonego tarcia adhezyjnego z wystąpieniem tarcia poniżej zerowego obciążenia. Naprężenie ścinające (S_c) jest stałe i niezależne od prędkości ślizgania.

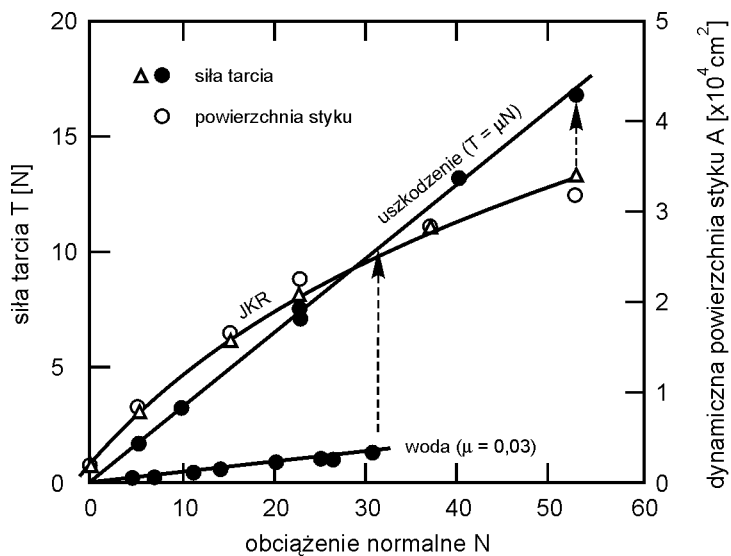
Mechanikę styku obu powierzchni w warunkach ślizgowych można równie dobrze opisać teorią JKR. Ze wzrostem obciążeń następuje gwałtowna zamiana tarcia adhezyjnego (górną krzywą) w tarcie opisane prawem Amontonsa (dolną krzywą); przejście to widać jako pionową przerywaną linię ze strzałką. W tarcu bez uszkodzenia powierzchni spełniony jest model JKR, przy uszkodzeniu powierzchni spełnione jest prawo Amontonsa, współczynnik tarcia jest stały – $\mu = 0,3$.

Duże siły tarcia niesmarowanych powierzchni można zmniejszyć przez utworzenie na powierzchni tarcia warstwy granicznej z innego ciała stałego, np. stearynianu wapnia o grubości 2,5 nm, albo zapewnienie cienkiej warstwy cieczy pomiędzy powierzchniami w czasie tarcia. Efektywność przeciwtarciową

stałej warstwy środka powierzchniowo czynnego widać na rys. 59 [81], obserwowane krytyczne naprężenie ścinające jest 10 razy mniejsze niż przy tarcii bez smarowania. Przy wyższym obciążeniu siła tarcia jest bardziej proporcjonalna do obciążenia niż do powierzchni styku tarcowego.



Rys. 58. Zależność siły tarcia i dynamicznej powierzchni styku od obciążenia powierzchni miki [42]

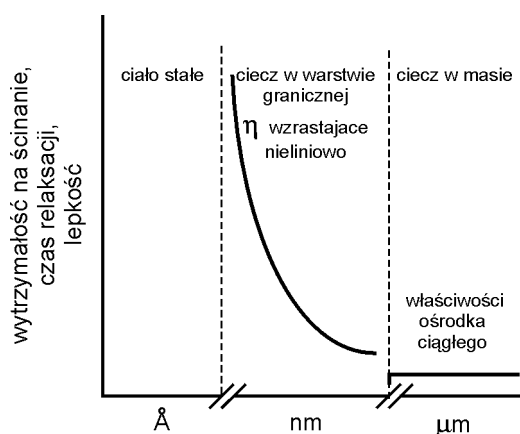


Rys. 59. Zależność siły tarcia i powierzchni dynamicznej styku od obciążenia normalnego

Bardziej efektywne w obniżaniu siły tarcia są warstwy cieczy, wymaga się tylko, aby te warstwy nie były wyciśnięte ze styku tarciovego albo nie ulegały zestaleniu pod wpływem bardzo wysokich nacisków. Przykładem jest warstwa wody o grubości $0,35 \div 0,50$ nm, która obniża krytyczne naprężenie ścinające 30 razy w porównaniu do niesmarowanej powierzchni miki, a współczynnik tarcia jest bardzo niski $\mu = 0,03$. Niski μ wynika z faktu występowania pomiędzy warstwą wody a dwiema powierzchniami miki silnych odpychających sił hydratacji o krótkim zasięgu, które efektywnie obniżają składową adhezyjną siły tarcia. Tarcie wtedy jest bliskie tarcia lodu.

5.5. SMAROWANIE BARDZO CIENKICH WARSTW – OPIS ZJAWISK

Zależności lepkości, sprężystości i czasów relaksacji warstwy cieczy od jej grubości, oparte na przeprowadzonych badaniach Granicka i współpracowników, przedstawione są na rys. 60 [80].

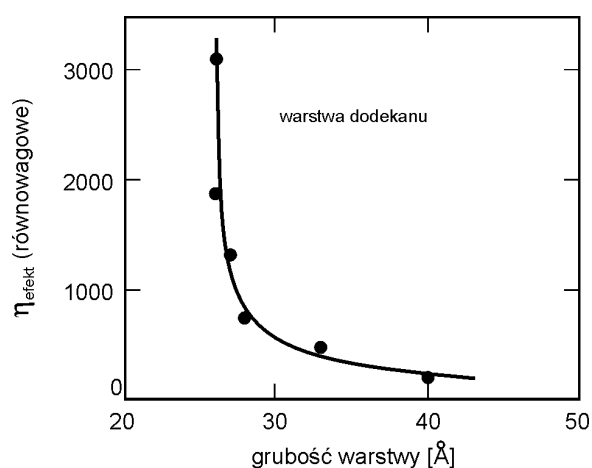


Rys. 60. Schemat zależności właściwości warstwy ciekłego środka smarowego od grubości warstwy [80]

Kiedy warstwa jest dostatecznie gruba, spełnione są prawa dla cieczy o ciągłych właściwościach w objętości. Przy mniejszej grubości warstwy cieczy (w skali nanometrowej) efektywna lepkość i sprężystość rosną, a czas relaksacji się wydłuża. W jeszcze cieńszej warstwie (w skali angstromów) warstwa staje się stałopodobna w rozumieniu, że ślizganie nie zachodzi aż do przekroczenia pewnego naprężenia ścinającego (albo „granicy ścinania”). W tabeli 5 przedstawiona jest charakterystyka zmian właściwości cieczy występujących pomiędzy dwiema powierzchniami ciał stałych w stanie obciążenia dla trzech głównych zakresów smarowania.

5.5.1. Tarcie w warstwie pośredniej

W warstwach o grubościach od 6 do 10 średnic cząsteczkowych ich właściwości mogą być bardzo różne od tych, które występują w dużej objętości o ciągłych właściwościach. Warstwy grubsze są ciekłe, nie przechodzą zmiany w fazę stałą lub ciekłokrystaliczną. Ciecz może wykazywać zachowanie niutonowskie, polimery stopione o tych samych grubościach warstw niezależnie od ich masy cząsteczkowej stają się nieniuonowskie. Rysunek 61 pokazuje wzrost efektywnej lepkości warstwy dodekanowej pomiędzy powierzchniami miki w zależności od grubości warstwy cieczy [80]. Przy grubości warstwy poniżej 30 Å η_{efekt} gwałtownie rośnie.



Rys. 61. Zależność lepkości efektywnej (η_{efekt}) od grubości warstwy cieczy [80]

Na rys. 62 Luengo i współpracownicy [79] zaproponowali uogólnioną mapę tarcia zależności η_{efekt} od szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ w skali logarymicznej.

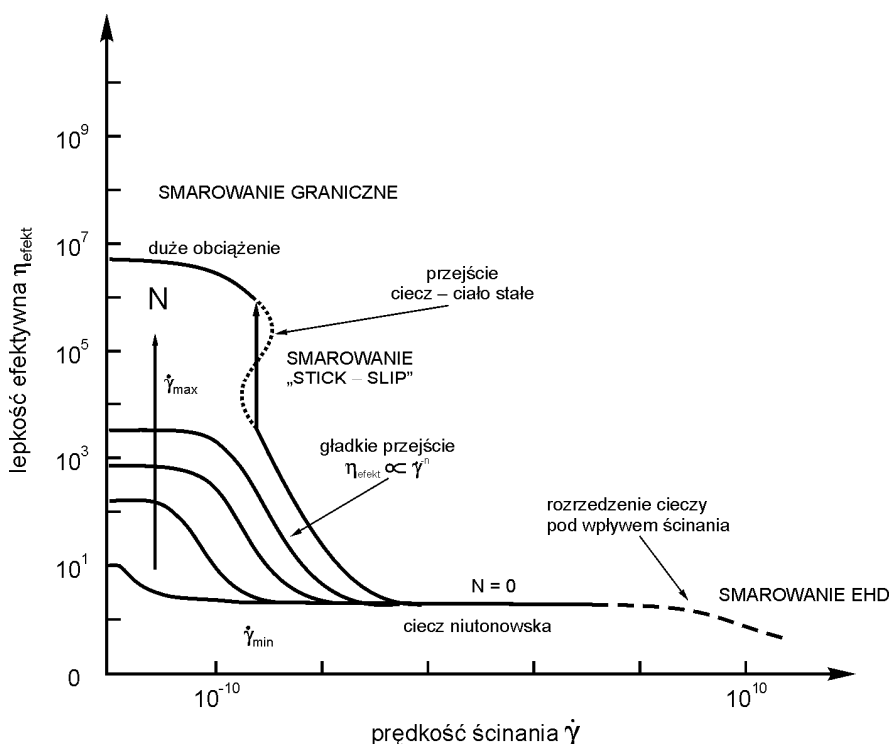
Rozróżnia się trzy główne zachowania cieczy w zależności od grubości warstwy w czasie ślizgania obciążonych dwóch powierzchni:

- gruba warstwa – zakres EHD. Przy zerowym obciążeniu $N = 0$ η_{efekt} jest niezależne od szybkości ścinania, z wyjątkiem sytuacji, kiedy ciecz niutonowska jest rozrzedzana ($\eta_{\text{efekt}} < \eta_{\text{cieczy}}$) przy bardzo wysokiej szybkości ścinania;

- warstwy graniczne i mieszane – przy niskich obciążeniach i niskich szybkościach ścinania. Warstwa cieczy wtedy zachowuje się nadal jak ciecz niutonowska, pomimo że η_{efekt} jest znacznie większe od lepkości cieczy w masie. Obrazuje to drugi zakres stałych wartości η_{efekt} . Ze wzrostem obciążenia wydłuża się zakres szybkości ścinania i rośnie jej maksymalna wartość ($\dot{\gamma}_{\text{max}}$) dla stałych wartości lepkości efektywnej. Gdy szybkość ścinania rośnie powyżej $\dot{\gamma}_{\text{min}}$,

następuje wyraźny łagodny spadek η_{efekt} , zgodnie z równaniem (109), w którym n ma wartości w zakresie od $-\frac{1}{2}$ do -1 , czyli następuje rozrzedzenie cieczy;

- warstwy graniczne – występują przy bardzo dużych obciążeniach, η_{efekt} nadal rośnie ze wzrostem obciążenia i szybkość ścinania maleje do zera dla cieczy niutonowskiej; potem ze wzrostem szybkości ścinania od razu łagodnie przechodzi do wartości $\dot{\gamma}_{min}$. Przejście do ślizgania przy dużych szybkościach jest nieciągłe (linia kropkowana); występuje wtedy zjawisko *stick-slip*.



Rys. 62. Zależność lepkości efektywnej (η_{efekt}) od prędkości ścinania [79]

Przy bardzo dużych obciążeniach, powyżej których występuje tarcie graniczne, η_{efekt} przyjmuje skończoną wartość.

W skali nanometrowej konwencjonalne teorie warstwy ciekłej, lepkości i smarowania hydrodynamicznego mają znaczenie relatywnie małe w procesach tarcia i zużycia. Ważniejsze są mechanika styku i rozkład naprężeń. Jeśli rozważamy przypadek rozkładu naprężeń dla warstwy cieczy (warstwa sprężysta) na stałej powierzchni (powierzchnia twarda), to rozkład naprężeń przez dwie warstwy staje się bardziej złożony. Dodatkowo, stałe podłoże często jest wielowarstwowe i wtedy naprężenia i odkształcenia w nanostyku stają się

bardzo trudne do analizy. Podstawowymi problemami w smarowaniu nano-warstwowym są zatem: redystrybucja naprężeń w międzyfazie zapewniająca łatwe ścinanie warstw, wzrost rzeczywistej powierzchni styku przez wygładzenie powierzchni w celu obniżenia ciśnienia w styku, zabezpieczenie protekcyjnej warstwy powierzchniowej przed wpływem wilgoci i/albo korozyjnych składników atmosfery oraz zabezpieczenie warstwy na wielokrotne styki tarciove.

Statyczne (w stanie równowagi) i dynamiczne właściwości cieczy (takie jak ściśliwość i lepkość), kiedy jest ona ściskana w cienkiej warstwie (o grubości od 5 do 10 średnic cząsteczek) pomiędzy dwiema powierzchniami, nie mogą być opisywane nawet jakościowo kategoriami właściwości ciągłych w masie cieczy.

W tych warunkach cząsteczki są zorganizowane w warstwy i wewnątrz każdej warstwy zorganizowane są również na boki w płaszczyźnie poziomej. Taka warstwa może być uważana jako bardziej stałopodobna niż ciekłopodobna.

Siły działające w warstwie kilkucząsteczkowej cieczy pomiędzy dwoma powierzchniami ciał stałych, mierzone w poprzek tej warstwy, wykazują eksponentjalne, zanikające oscylacje, zmieniające się wykładniczo pomiędzy przyciąganiem i odpychaniem z periodycznością równą rozmiarom cząsteczkowym cząsteczek cieczy. Takie warstwy mogą przeto wytrzymywać skończone naprężenie normalne, a adhezja pomiędzy dwiema powierzchniami przez warstwy jest „skwantowana” zależnie od liczby warstw pomiędzy powierzchniami [35]. Wielkości adhezji zależą również od struktury sieci krystalicznej ciała stałego i kąta „skręcenia” pomiędzy dwiema powierzchniowymi sieciami. Struktury cząsteczek cienkich warstw i siły oscylacyjne są obecnie znane od strony praktycznej i teoretycznej dla kilku cieczy.

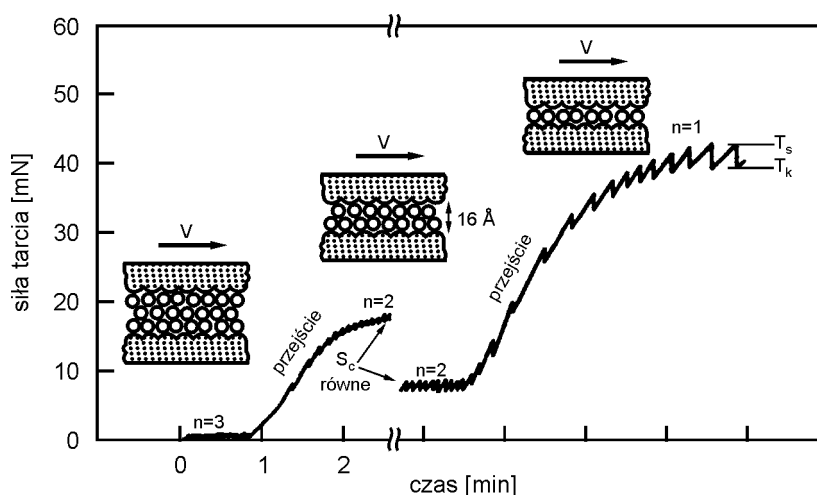
Istotne jest poznanie sił związanych z cząsteczkowymi wymiarami warstw w warunkach dynamicznych. Wyniki doświadczalne i teoretyczne wykazują, że nawet kiedy dwie powierzchnie są w stanie ustalonym ślizgania, preferują one pozostawanie w jednym z ich minimum stałej energii potencjalnej. Tak jest w ścinaniu; warstwa cieczy może zachowywać swe podstawowe struktury warstwowe, chociaż jej „poprzeczne” uporządkowanie może być modyfikowane lub zaburzone. Zatem nawet podczas ruchu warstwa nie staje się całkowicie ciekłopodobna. Rzeczywiście, takie warstwy wykazują granice plastyczności zanim zaczną płynąć. Mogą przeto utrzymywać skończone naprężenie ścinające.

Wartość granicy plastyczności zależy od liczby warstw ściskanych w warstwie. Dynamiczne właściwości ciekłej warstwy poddanej ścinaniu są bardzo złożone. Zależnie od tego, czy warstwa jest ciekło- czy stałopodobna, ruch może być odpowiednio gładki lub typu *stick-slip*. Ten drugi wykazuje punkty plastyczności i/albo periodyczne, charakterystyczne „zabkwowania” zależności naprężenie – odkształcenie ciał plastycznych.

Podczas ślizgania może występować przejście pomiędzy warstwami stałopodobnymi, a szczegóły ruchu zależą od krytycznego zewnętrznego obciążenia, temperatury, prędkości ślizgania, kąta skręcenia i kierunku ślizgania do siatki powierzchniowej.

5.5.2. Częsteczkowe wydarzenie podczas ścinania; *stick-slip*

Technika SFA pozwala mierzyć międzyfazowe tarcie molekularne cienkich warstw. Zapis zależności siły tarcia w czasie wykazuje przejście międzyfazowe. Zmniejszenie grubości warstwy w czasie ślizgania, np. z warstwy 3-częsteczkowej do 2- i 1-częsteczkowej, powoduje silny wzrost współczynnika tarcia (rys. 63) [35]. Naprężenie ścinania ($S_c = \frac{T}{A}$) jest stałe tak długo, jak długo liczba warstw (n) pozostaje stała.



Rys. 63. Zmiany siły tarcia związane z grubością warstwy cieczy

Cząsteczki w stałopodobnej warstwie kilkucząsteczkowej są gęsto upakowane; pod wpływem pewnego naprężenia ścinającego występuje tylko niewielkie przemieszczenie się cząsteczek, wszystkie naprężenia są sprężyste i odwracalne. Podwyższanie naprężenia ścinającego do pewnej wartości zwanej krytyczną powoduje, że warstwa „topi się” (zjawisko znane jako ścinanie topliwe). Dwie warstwy zaczynają się ślizgać, kiedy statyczne naprężenie ścinające (S_{cs}) jest osiągnięte (tarcie statyczne (T_s)); po tym, nawet przy niższym naprężeniu zachodzi ślizganie (tarcie dynamiczne). Rozgałżone cząsteczki są znacznie mniej zorganizowane (bardziej zaplątane) i pozostają bezpostaciowe

podczas ślizgania, dając gładzsze ślizganie; obniżają bardziej μ i wykazują mały lub żaden efekt *stick-slip*.

Statyczne i dynamiczne właściwości molekularnie cienkich warstw pomiędzy dwoma powierzchniami ciał stałych nie mogą być opisywane wartościami albo mechanizmami stosowanymi do dużych mas cieczy i ciał stałych. Takie ultracienkie warstwy, zwykle mniej niż 1,0–4,0 nm grubości, mogą wytrzymywać normalne i ścinające naprężenia, ich lepkość efektywna może być 10^6 razy większa od jej wartości w masie, relaksacja cząsteczkowa – 10^{10} razy dłuższa, a ich punkty topnienia są zawsze inne od wartości w masie. W procesie ślizgania z udziałem tych warstw mogą one przechodzić wiele cykli zestalania–topnienia na sekundę (przejście ciecz – ciało stałe) obserwowane w skali makroskopowej jako zjawisko *stick-slip*.

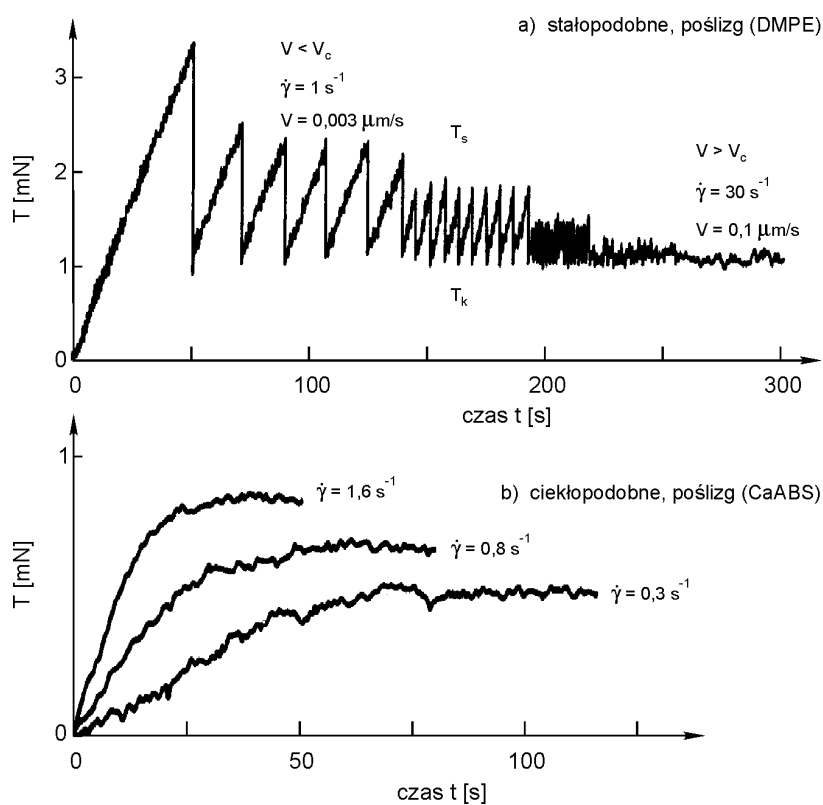
Małe kuliste albo proste łańcuchowe cząsteczki wykazują wysokie tarcie z *stick-slip*, ponieważ mogą one tworzyć gęsto upakowane stałopodobne warstwy. Natomiast nieregularne w kształcie, rozgałęzione cząsteczki albo polimeryczne ciecze będące w dużym stopniu nieuporządkowane (poplątane), pozostają w stanie ciekłopodobnym również w cienkiej warstwie, co daje niski współczynnik tarcia i gładkie ślizganie; są one również w skali makro dobrymi olejami smarowymi, mimo że w cieczy wykazują wyższe lepkości.

Właściwości dynamiczne bardzo cienkich warstw cieczy albo warstw granicznych występujących pomiędzy dwoma powierzchniami zawsze były kluczem do poznania procesów tribologicznych, takich jak: adhezja, tarcie, smarowanie, właściwości reologiczne olejów smarowych, koloidalnych dyspersji w obecności wysokich nacisków i wyciekanie cienkiego filmu.

Chan i Horn [82] oraz Israelachvili [81], stosując w badaniach SFA, mierzyli lepkości warstwy pomiędzy gładkimi powierzchniami miki i znaleźli, że jej ścinanie zachodzi tak jak w masie oleju dla grubości warstwy większych od ok. 8–10 średnic cząsteczek. Przy odległościach pomiędzy powierzchniami poniżej 4 nm cząsteczki cieczy są nieruchliwe z powodu oddziaływania na nie powierzchni i wysokich nacisków. Cieńsze warstwy cieczy między dwiema powierzchniami miki wykazują wartości ścinania siedem rzędów wielkości i więcej większe od wartości w masie cieczy. Efektywna lepkość w warstwie oleju styku jest tyle samo większa od lepkości oleju nieściskanego.

Wzrost ciśnienia o dwa rzędy wielkości, kiedy już nie występuje zmniejszenie grubości warstwy cieczy pomiędzy powierzchniami ciała stałego, zwiększa lepkość tej cieczy o cztery rzędy wielkości [83]. Przy tych ciśnieniach, z ich wzrostem, rosną bardzo szybko naprężenia ścinające. W strefie styku tarciowego z udziałem warstwy niepolarnych węglowodorów (heksadekan, olej silikonowy) pomiędzy warstwami miki, wzrost pięciokrotny ciśnienia zwiększa lepkość warstwy prawie dziewięciokrotnie [84]. Ze wzrostem szybkości ścinania lepkość wzrasta, zatem ciecze newtonowskie, jakimi są badane węglowodory, w styku tarciowym zachowują się jak ciecze nienewtonowskie. W procesie tarcia z udziałem monowarstw występowały zależnie od warunków procesu trzy stany warstwy:

stałopodobny, amorficzny i ciepłopodobny [85, 86]. Stan amorficzny jest pośredni między stałopodobnym i ciepłopodobnym. Fazy te zmieniają się ze zmianą atmosfery styku tarciowego, temperatury, szybkości ślizgania, obciążenia, stopnia pokrycia powierzchni cząsteczkami środka powierzchniowo czynnego. Przy niskich prędkościach ślizgania, poniżej krytycznej wartości ślizgania (V_c), w obecności stałopodobnej warstwy związku powierzchniowo-czynnego występuje duże zróżnicowanie sił tarcia w czasie jako zjawisko *stick-slip*. Amplituda tych zmian maleje ze wzrostem prędkości ślizgania, przy wyższych prędkościach ślizgania zanika ($V > V_c$), a siła tarcia maleje (rys. 64) [85].

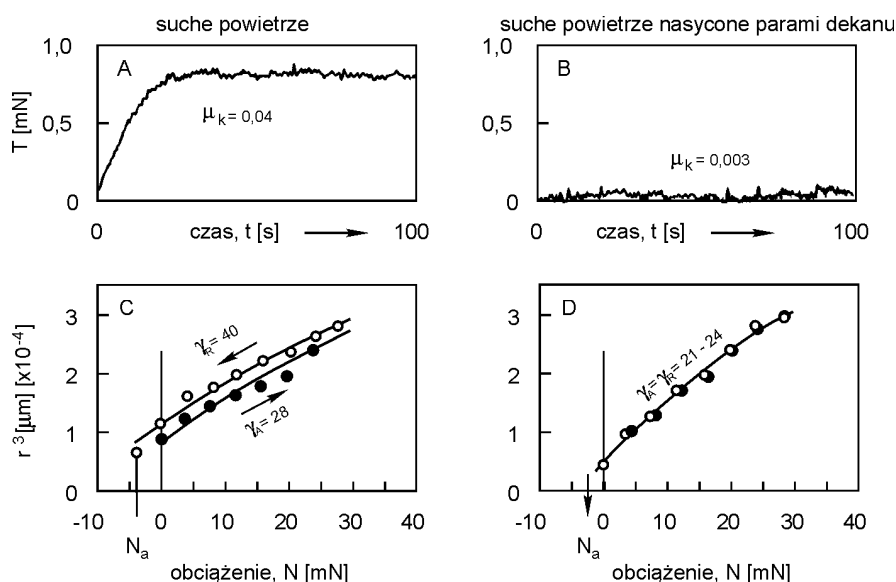


Rys. 64. Siły tarcia monowarstwy stałopodobnej i ciepłopodobnej, gdzie: DMPE – dimirystylofosforanoetanolamina, CaABS – alkilobenzosulfonian wapnia, V_c – krytyczna szybkość ślizgania, V – szybkość ślizgania, $\dot{\gamma}$ – szybkości ścinania [85]

W tarcu ślizgowym warstwy ciepłopodobnej (wykres 64 b) siły tarcia są znacznie niższe i rosną z szybkością ścinania, inaczej niż w warstwie stałopodobnej – maleją ze zmniejszeniem szybkości ślizgania.

Generalnym wnioskiem z badań jest stwierdzenie, że siły tarcia nie korelują z siłą adhezji, ale raczej z histerezą siły adhezji. Rysunek 65 [85] pokazuje

pomiary tarcia i promienie styku adhezyjnego liczone według modelu JKR ciepłopodobnych monowarstw alkilbenzosulfonianu wapnia w powietrzu (A, C) i w powietrzu nasyconym parami dekanu (B, D).



Rys. 65. Zależność siły tarcia od obciążenia w przypadku występowania histerezy adhezji (A, C) i jej braku (B, D) [85]

Krzywe A i C pokazują, że wyższy współczynnik tarcia (0,04) występuje w obecności histerezy adhezji. Histereza adhezji jest „nieodwracalną” częścią energii adhezji i jest związana z dysypacją energii podczas procesów obciążania i odciążania. Energia adhezji przy rozdzielaniu ($\gamma_R = 40 \text{ mJ/m}^2$) jest większa niż przy powstawaniu połączenia adhezyjnego ($\gamma_A = 29 \text{ mJ/m}^2$). Przy tarcu w atmosferze par dekanu (krzywe B i D) histereza adhezji w ogóle nie występuje, μ jest bardzo niski (ponad 10 razy niższy). Podczas tarcia w atmosferze dekanu węglowodór kondensuje na monowarstwie, cząsteczki penetrują do łańcuchów alkilbenzosulfonianów wapnia, tworząc warstwę bardziej ciekłą.

Zjawisko histerezy adhezji nie jest spowodowane przez chropowatość czy chemiczną heterogeniczność powierzchni, lecz jest wynikiem tylko przeorientowania cząsteczek warstwy granicznej w styku tarciovym.

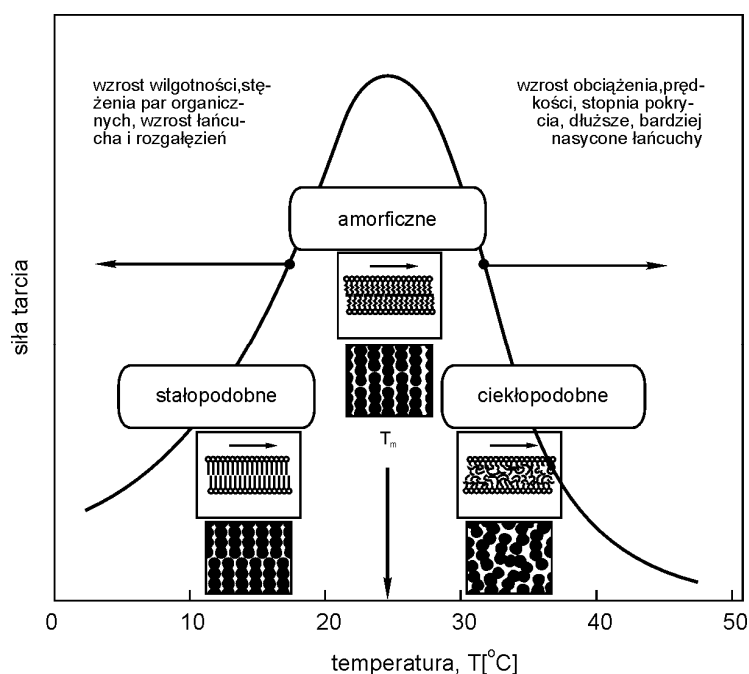
Warstwy w stanie stałopodobnym ulegają nieznacznym zmianom w procesie adhezji i tarcia. Obserwuje się bardzo małe wzajemne przenikanie się łańcuchów cząsteczek obu warstw, mało energii jest rozpraszane w procesie tarcia. W tarcu tych powierzchni może występować zjawisko *stick-slip*, opory tarcia są umiarkowane lub małe. W stanie ciepłopodobnym łańcuchy cząsteczek przeni-

kają wzajemnie bardzo głęboko, czas przejścia ze stanu nieuporządkowanego do uporządkowania cząstek jest dużo krótszy niż czas ich przejścia w ruch. Czas rozdzielenia łańcuchów jest dłuższy od czasu relaksacji cząsteczek. Oba te układy zatem są zawsze bliskie równowagi i dysypacja energii w procesie tarcia jest bardzo niska, opory tarcia są małe. Również duże wzajemne przenikanie łańcuchów cząstek obu warstw obserwuje się w stanie amorficznym, ale czas rozdzielenia jest krótszy od czasu relaksacji cząstek w porównaniu do dwóch poprzednich stanów. Więcej energii jest potrzebne, aby je rozdzielić. Dynamiczne zmiany struktury warstw granicznych przedstawia „tarciovym diagram faz” na rys. 66 [85]; opory tarcia i histereza adhezji wzrastają, gdy stany stałopodobne i ciepłopodobne przechodzą w stan bezpostaciowy. Maksymalne wartości współczynnika tarcia i histerezy adhezji (ale nie siły adhezji) występują przy tzw. temperaturze topnienia „łańcucha” (T_m). Przy temperaturze poniżej T_m monowarstwa może być uważana jako stałopodobna (zestaloną lub krystaliczną). W wyższej temperaturze ($T \approx T_m$) łańcuchy cząsteczek monowarstwy stają się bardziej giętkie i ruchliwe, ale jeszcze nie są w stanie stopionym lub ciekłym – jest to stan amorficzny. Jeśli powierzchnie są w styku lub ruchu ślizgowym, wówczas zachodzi w warstwie wzajemne przenikanie łańcuchów organicznych cząsteczek zorientowanych prostopadle do powierzchni tarcia. Rośnie liczba styków cząsteczek i „wiązań”, co z kolei powoduje zwiększenie histerezy adhezji, ponieważ więcej wiązań musi być zrywanych w czasie tarcia. Łańcuchy cząsteczek penetrują wzajemnie tylko na głębokość dziesiątych części nm, a histereza jest znaczna. W warunkach, gdy $T > T_m$, następuje topnienie i monowarstwa staje się cieczą, histereza adhezji jest bardzo mała.

Czynniki wymienione na rys. 66 mogą zmieniać stan monowarstwy. Histereza adhezji jest nieodwracalną częścią energii adhezji i jest równa energii rozproszonej podczas tworzenia i rozdzielania połączeń adhezyjnych. Z podwyższeniem stopnia pokrycia, monowarstwy przechodzą z fazy stałopodobnej, poprzez amorficzną, do fazy ciepłopodobnej [87]. Przy danej temperaturze można się spodziewać zmian, jak na „tarciovym diagramie fazowym”, z lewa na prawo. W wyniku tego współczynniki tarcia μ_s i μ_k rosną i następnie maleją przy zwiększaniu stopnia pokrycia powierzchni. Wszystkie badania Israelachvili i współpracowników przeprowadzone były dla bardzo gładkich powierzchni miki, ponadto posiadających ładunek elektrostatyczny. Warunki eksperymentów odbiegały znacznie od warunków występujących w stykach tarciovych metali i innych materiałów.

Tarcie w skali atomowej zależy od wielkości histerezy adhezji [85] i może występować bez zużycia. Gdy atomy jednej powierzchni styku tarciovego są wprawiane w ruch na skutek przesuwania się atomów drugiej powierzchni, wówczas pojawia się tarcie. Drgania te są *de facto* falami akustycznymi. Część energii mechanicznej potrzebnej do przesuwania jednej warstwy po drugiej zamieniana jest najpierw w energię dźwięku, która potem zamienia się na ciepło. Ilość energii mechanicznej przekształconej w fale dźwiękowe zależy od

właściwości przesuwających się materiałów; ich atomy mogą drgać tylko przy pewnych określonych częstościach. A zatem ilość pochłoniętej energii mechanicznej zależy będzie od częstości rezonansowych. Jeśli drgania atomów z jednej warstwy są w rezonansie z drganiami atomów drugiej warstwy, wtedy występuje tarcie. Jeśli drganie nie rezonuje z żadną częstością atomów drugiej powierzchni, fale dźwiękowe nie powstają. Ciała dostatecznie małe mogą wtedy przesuwać się bez tarcia. W styku atomowym występują siły tarcia, które nie wykazują zależności od nacisku. Występują wtedy także ogromne naprężenia ścinające – ok. 10^9 N/m². Z badań nanotribologicznych wynika, że w tarcu na poziomie atomowym występują naprężenia ścinające o niezwykle szerokim zakresie wielkości: 10^{-2} – 10^{10} N/m².



Rys. 66. Tarcio-temperaturowy diagram faz; T_m – temperatura topnienia „łańcucha” [85]

Tarcie na poziomie atomowym rośnie wprost proporcjonalnie do prędkości ślizgania, jeśli tylko powierzchnie się nie nagzewają, a prędkość przesuwania się w rzeczywistych punktach styku jest dużo mniejsza od prędkości dźwięku. W pobliżu tej prędkości tarcie słabnie, ponieważ drgania sieci nie mogą dostatecznie szybko rozproszyć energii dźwięku. W smarowaniu ciekłymi środkami smarowymi cząsteczki węglowodorów o strukturze rozgałęzionej są lepszymi środkami smarowymi od prostolańcuchowych, ponieważ pod wpływem wyższych i bardzo wysokich nacisków są w stanie ciekłym, podczas gdy cząsteczki prostoliniowe pozostają w stanie stałym. Natomiast bardzo cienkie warstwy

cieczy (jednoatomowe) wykazują wielokrotnie większe siły tarcia niż mono-warstwy tej samej substancji stałej. Przyczyną takiego zachowania się warstw monoatomowych, przykładowo ciekłego i stałego kryptonu na powierzchni złota, jest „utykanie” ciekłych atomów kryptonu pomiędzy atomami złota.

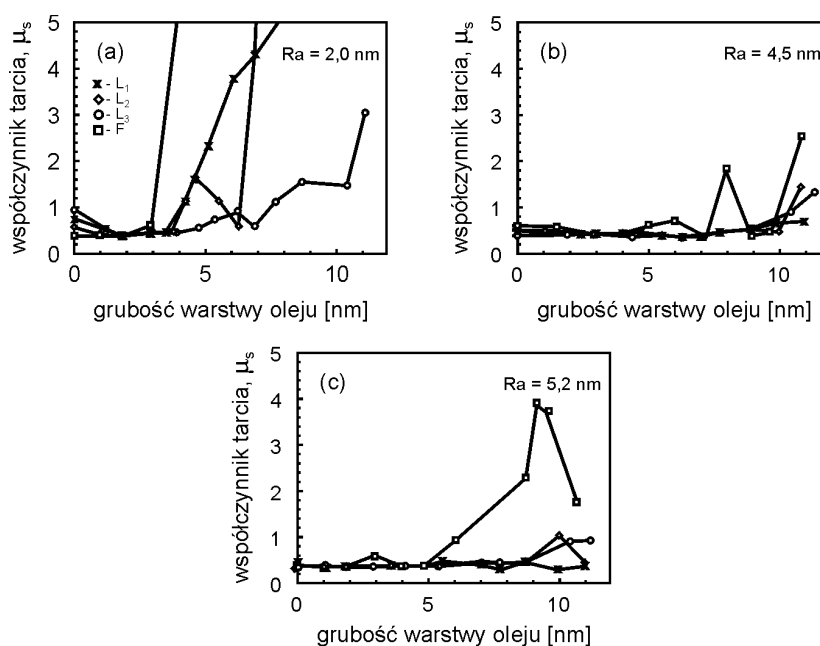
5.5.3. Smarowanie twardych dysków i mikromechanizmów

Mechaniczne oddziaływania pomiędzy głowicą i powłokami zawierającymi zapis magnetyczny (HDD) są minimalizowane przez smarowanie. Pierwszym i najważniejszym zadaniem środka smarowego jest zmniejszenie zużycia powłok zawierających zapis magnetyczny do minimum oraz utrzymanie oporów ruchu na niskim poziomie w całym okresie pracy HDD (kilka lat). Najważniejsze w smarowaniu jest utrzymanie optymalnej grubości warstwy środka smarowanego. Przy zbyt grubej warstwie występuje nadmierna przy-czepność oraz mechaniczne uszkodzenie powierzchni głowicy i dysku lub taśmy. Jeśli grubość warstwy jest zbyt cienka, pojawia się duże tarcie i nadmierne zużycie, co razem powoduje uszkodzenie pary tarciowej. Środek smarowy do smarowania HDD musi być chemicznie obojętny, odporny termicznie i na utlenianie, hydrolizę i ścinanie oraz charakteryzować się niską lotnością.

Najszerzej stosowane są perfluoropolietery; są one słabo wiązane z powierzchniami styku tarciowego siłami van der Waalsa, dlatego mogą być wypierane z powierzchni przy ścinaniu warstwy przez wodę i inne zanieczyszczenia występujące w atmosferze pracy urządzenia. W praktyce stosuje się zwiększenie przy-czepności monowarstwy środka smarowego, np. przez jej napromieniowanie niskoenergetycznymi promieniami X lub UV lub stosowanie cząsteczek perfluoroeterów zawierających reaktywne grupy, które tworzą w reakcji z powierzchnią wiązania chemiczne. W smarowaniu powierzchni tarcia MEMS-ów stosuje się depozyty molekularne – gęste samoorganizujące się warstwy o uporządkowanej strukturze cząsteczek długołańcuchowych. Inne metody do metalizacja powierzchni krzemu wolframem, osadzanie disulfidu wolframu, lub nanoszenie powłok diamentopodobnych (DLC).

Występowanie tarcia statycznego w styku głowica – dysk HDD związane jest z kondensacją wody na powierzchni tarcia [88, 89]. Statyczny współczynnik tarcia wzrasta ze wzrostem szybkości obciążenia. Obecność wody na powierzchni tłumaczy również występowanie dużej adhezji w obecności względnie cienkiej warstwy oleju smarowego. Średnia grubość warstwy oleju smarowego jest ograniczona przez chropowatość powierzchni. Współczynnik tarcia statycznego pomiędzy głowicą a dyskiem rośnie ze wzrostem wielkości adhezji. Na wielkość adhezji pomiędzy głowicą i powierzchnią twardego dysku, przedzielonymi cienką warstwą oleju, silnie wpływa wilgotność atmosfery, w której zachodzi tarcie [90]. Dla małych wilgotności powietrza adhezja

spowodowana warstwą samej cieczy jest mała. Zwiększone: wilgotność oraz szybkość narastania obciążenia zwiększają adhezję. Adhezja rośnie z czasem styku obu powierzchni, ale tylko dla styku niesmarowanego. Współczynniki tarcia statycznego i dynamicznego, po przekroczeniu pewnej grubości warstwy oleju, rosną z obniżeniem chropowatości powierzchni (rys. 67 i 68) [91].



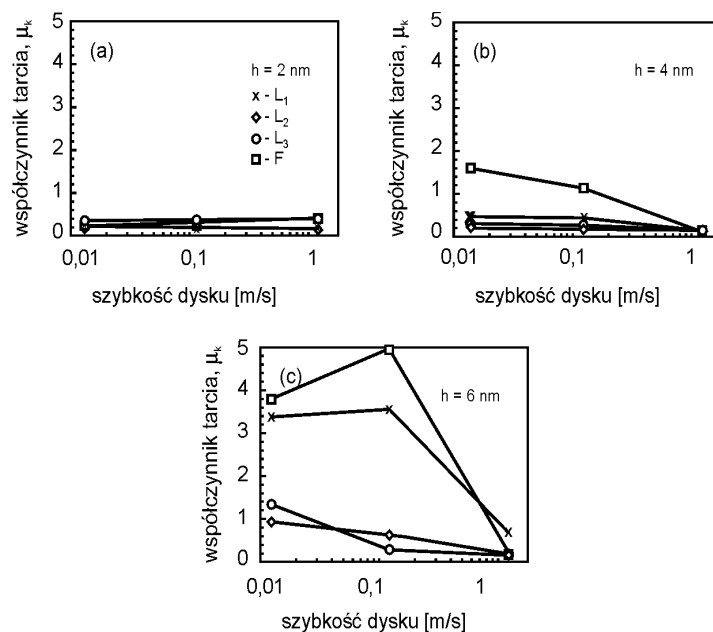
Rys. 67. Wpływ grubości warstwy środka smarowego na współczynnik tarcia statycznego dla olejów: polarnego (F) i niepolarnych (L_1 , L_2 , L_3) oraz różnej chropowatości (R_a) powierzchni dysku (wartości R_a podane na rysunkach) [91]

Współczynnik tarcia kinetycznego μ_k maleje ze wzrostem prędkości ślizgania. Jest on najwyższy dla oleju bardziej polarnego (F). Dla niepolarnych olejów μ_k maleje ze wzrostem ich lepkości. Współczynnik tarcia statycznego μ_s przy dużych przyspieszeniach dysku wykazuje również taką samą zależność.

Wzrost adhezji związany jest z ciśnieniem Laplace'a menisków cieczy tworzonych wokół nierówności powierzchni styku tarcowego. Duży wzrost adhezji tych powierzchni w atmosferze o wysokiej wilgotności względnej tłumaczony jest adsorpcją wody; przy przekroczeniu pewnej jej krytycznej grubości warstwy tworzy ona wiele odrębnych mostków cieczy wokół wierzchołków nierówności w strefie styku.

Pojawia się pytanie, czy jeszcze inne mechanizmy mogą powodować wzrost adhezji w smarowaniu bardzo cienkimi warstwami cieczy, kiedy nie mogą być tworzone ciekłe mostki. Jeśli ciecz jest silnie związana z powierzchnią ciała stałego, wtedy występuje ona na całej tej powierzchni w postaci warstwy

o jednorodnej grubości, o naturze quasi-stałej. Przy pewnej krytycznej grubości warstwy może występować również wzrost adhezji.



Rys. 68. Współczynnik tarcia kinetycznego w funkcji prędkości ślizgania dysku dla polarnego (F) i niepolarnych środków smarowych (L_1 , L_2 , L_3). Grubość warstwy środka smarowego (h) podana na rysunku [91]

Równowagowe wzajemne oddziaływania pomiędzy dwoma powierzchniami poprzez trzecie ciało, takie jak cienka warstwa cieczy, są zasadniczo rządzone przez siły przyciągania van der Waalsa i siły odpychania elektrostatyczne („podwójnej warstwy”). Te siły dalekiego zasięgu są opisywane przez teorie uśrednionego pola, które traktują ośrodek jako układ jednorodny, scharakteryzowany przez jego właściwości, takie jak gęstość, stała dielektryczna itd. Strukturalne siły krótkiego zasięgu pomiędzy dwoma cząsteczkami albo powierzchniami są, ogólnie biorąc, oscylacyjnie zanikającymi wraz z odległością i cyklicznie zmieniającymi się od przyciągających do odpychających, z okresem równym w przybliżeniu średnicy cząsteczek cieczy. Te siły oscylacyjne wynikają z rozmiaru cząsteczek i lokalnej struktury cieczy; wymuszają one uporządkowanie gęstości cząsteczek cieczy w warstwie z ograniczoną swobodą pomiędzy dwoma powierzchniami.

Na powierzchniach magnetycznych nośników informacji ekstremalnie cienkie warstwy oleju smarowego (o grubości kilku nanometrów) są silnie związane z powierzchnią – tak, że występują raczej jako jednorodna warstwa, a nie wolno przepływająca ciecz; jest to smarowanie subgraniczne.

6. MATERIAŁY TRIBOLOGICZNE

W rozdziale tym zostaną omówione ciała stałe, z których wytwarzane są węzły tarcia, i ich właściwości, mające zapewniać ich jak najlepszą pracę. Osobny rozdział poświęcony został materiałom zwanym trzecim ciałem, które spełniają rolę środków smarowych.

6.1. WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH

Materiały konstrukcyjne elementów maszyn i urządzeń technicznych pracują w różnych warunkach. Ich prawdopodobne zachowanie się w procesach tarcia wynika z mechanicznych właściwości objętościowych oraz właściwości powierzchni [92]. Do mechanicznych właściwości objętościowych zalicza się: gęstość, współczynnik sprężystości i tłumienia, granice plastyczności, odporność na pękanie, wytrzymałość zmęczeniową i odporność na pełzanie. Z powierzchniowych właściwości materiałów konstrukcyjnych najistotniejsza jest ich reaktywność tribochemiczna, opory tarcia i zużycie. Wymienione właściwości materiałów konstrukcyjnych decydują o wytrzymałości i trwałości elementów z nich wykonanych i o ich niezawodności w eksploatacji. Właściwości te są decydujące w procesie zużycia materiałów podczas tarcia.

Wytrzymałość ciała to, w szerokim ujęciu, zbiór właściwości charakteryzujących jego zdolność do przeciwstawiania się oddziaływaniom zewnętrznym. W większości przypadków są to obciążenia mechaniczne, chociaż często towarzyszą im dodatkowe wpływy otoczenia. W pewnych warunkach obciążenia ciała stałe traci spójność, pęka. W przypadku materiałów kruchych następuje jedynie deformacja sprężysta (w fazie poprzedzającej pękanie), zaś w przypadku materiałów sprężysto-plastycznych, po deformacji sprężystej, zachodzi odkształcenie plastyczne i dopiero wtedy, gdy materiał wyczerpie swój zapas plastyczności, rozpoczyna się pękanie. Oddziaływanie czynników dodatkowych komplikuje przebieg tych zjawisk w materiałach.

Według miejsca niszczenia wyróżnia się dwa rodzaje niszczenia materiałów:

- objętościowe,
- powierzchniowe.

Niezależnie od różnych przejawów wytrzymałości materiałów, u podłoża jej utraty leżą zjawiska pękania materiału w różnej skali, tworzenia najpierw

mikropęknięć, potem ich rozwoju w szczelinę o większych wymiarach. Długość szczeliny może się powiększać z umiarkowaną szybkością (tzw. zakres podkrytyczny) lub bardzo szybko (z prędkością dźwięku) po przekroczeniu pewnych wymiarów krytycznych, co prowadzi do rozpadu materiału (elementu) na części (pęknięcia).

W wyniku działania na ciało stałe obciążeń zewnętrznych położenie atomów w sieci krystalicznej wykracza poza minimalny poziom energii kinetycznej, zakłócając budowę sieci, a przez to powodując pewien stan naprężeń materiału. Po usunięciu obciążenia tylko część atomów zajmuje położenie wyjściowe, a reszta jest przesunięta w nowe położenie, co powoduje naprężenie własne materiału.

6.1.1. Moduły sprężystości

Moduł sprężystości jest miarą oporu materiału podczas odkształcania sprężystego. Jest on zdefiniowany przez prawo Hooke'a, które stwierdza, że dla wielu materiałów małe odkształcenia są w przybliżeniu proporcjonalne do naprężeń.

Odształcenie normalne ε pozostaje z naprężeniem normalnym σ w związku

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (111)$$

gdzie:

E – moduł Younga.

Jeżeli materiał jest obciążony w czasie ścinania, naprężenie ścinające powoduje obrotowe przesunięcie lub odkształcenie ścinania. Sprężyste odkształcenie postaciowe ścinania (γ) jest proporcjonalne do stycznego naprężenia ścinania (S_c):

$$G = \frac{S_c}{\gamma} \quad (112)$$

a G jest modułem odkształcenia postaciowego (ścinania) lub modułem sztywności postaciowej, moduł Younga (E) i moduł G są powiązane zależnością:

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (113)$$

Między ujemną dylatacją $\Delta = \frac{\Delta V}{V}$ a ciśnieniem P (dodatnie ciśnienie powoduje zmniejszenie objętości) występuje związek:

$$P = -K \cdot \Delta \quad (114)$$

gdzie:

K – moduł ściśliwości.

Moduły mają taki sam wymiar jak naprężenia. W praktyce wyraża się je w $[\text{GN}/\text{m}^2]$ ($1 \text{ GN} = 10^9 \text{ N}$) lub w $[\text{GPa}]$. Istnieje jeszcze stała sprężystości – liczba Poissona ν (niemianowana), będąca stosunkiem odkształcenia poprzecznego do wartości odkształcenia normalnego ze znakiem ujemnym:

$$\nu = -\frac{\text{odkształcenie poprzeczne}}{\text{odkształcenie normalne}} \quad (115)$$

Dla metali można w przybliżeniu przyjąć, że: $K \cong G$, $G \cong \frac{3}{8} E$, $\nu \cong 0,33$.

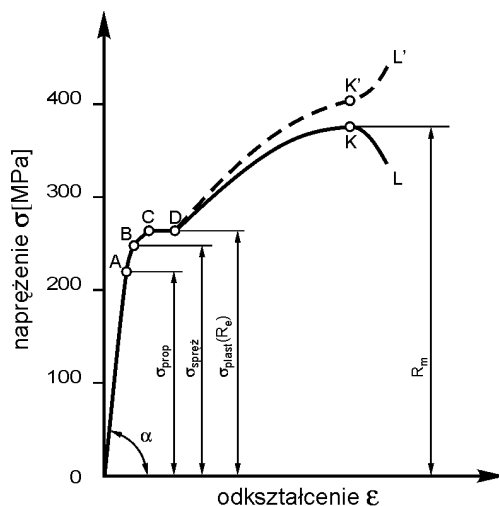
Przykładowo – zmienność modułu Younga w ogólnym zbiorze materiałów konstrukcyjnych jest znaczna, dochodzi do 6 rzędów. Zmienia się od $10^{-3} \text{ GN}/\text{m}^2$ (miękkie gumy) do $10^3 \text{ GN}/\text{m}^2$ (metale, ceramiki, diament).

Wartość modułu Younga zależy głównie od rodzaju wiązań występujących między atomami lub cząsteczkami oraz od stopnia zdefektowania struktury materiału.

6.1.2. Granica plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie

Materiały charakteryzuje granica sprężystości, po przekroczeniu której materiały kruche pękają. Większość materiałów technicznych zachowuje się jednak inaczej – odkształcają się one plastycznie. Aby ustalić odpowiednie charakterystyki wytrzymałościowe, przeprowadza się w znormalizowanych warunkach próby rozciągania (lub ściskania) próbek, rejestrując naprężenia wywołujące określone odkształcenia (rys. 69) [93].

W początkowym okresie rozciągania wydłużenia względne ε są proporcjonalne do naprężeń σ ; na rys. 69 – prosta OA. Po przerwaniu rozciągania w punkcie A materiał rozciągany wróciłby do pierwotnego kształtu, tzn. wykazałby cechy sprężyste. Powrót do wyjściowej długości po ustąpieniu rozciągania występuje zwykle powyżej naprężeń w punkcie A, odpowiada naprężeniu w punkcie B. Jest to granica sprężystości $\sigma_{\text{spręż}}$ (wydłużenie względne jest bardzo małe, wynosi 0,001%). Punkt A określa granicę proporcjonalności σ_{prop} – czyli granicę stosowania prawa Hooke'a. Jeśli naprężenie rozciągające przekroczy granicę sprężystości, to wydłużenie względne ε nie będzie wzrastać liniowo, jego wartość rośnie krzywoliniowo (odcinek BC). Dla pewnych materiałów wartość ε rośnie powyżej punktu C, bez dalszego wzrostu naprężenia. Odpowiada to poziomemu odcinkowi CD, a odpowiadające temu



Rys. 69. Zależność odkształcenia od naprężenia dla stali niewęglowej [93]

naprężenie zwane jest granicą plastyczności σ_{plast} (oznaczenie według norm R_e). Dalszy wzrost naprężeń, powodujący wzrost odkształcenia ε , osiąga wartość maksymalną w punkcie K. Te największe naprężenia, jakie mógł przenieść badany materiał, nazywamy wytrzymałością na rozciąganie R_m , której wartość opisuje wzór:

$$R_m = \frac{P_{max}}{F_0} \quad (116)$$

gdzie:

P_{max} – maksymalna siła rozciągająca,

F_0 – pole przekroju początkowego rozciąganej próbki.

Ponieważ przekrój próbki w czasie rozciągania maleje przy naprężeniach powyżej punktu D, linia przerywana zależności odkształcenia od naprężenia (K'L') wyraża naprężenie rzeczywiste.

Stosowane w budowie maszyn materiały konstrukcyjne mają najczęściej charakter sprężystoplastyczny, dlatego przy ich niszczeniu (pękaniu) istotną rolę odgrywa deformacja plastyczna. W pewnym uproszczeniu można sobie wyobrazić proces niszczenia (pękania) takich materiałów w trzech etapach:

- w pierwszym okresie energia jest rozpraszana w różny sposób, bez makroskopowego pękania materiału. Kończącą fazą tego etapu mogą być mikropęknięcia łączące się w szczelinę o wymiarach „zauważalnych” dla liniowej mechaniki pękania;

- w drugim etapie szczelina rozwija się ze stałą prędkością, aż do osiągnięcia pewnych rozmiarów krytycznych;

- końcowa faza cechuje się lawinowym rozwojem szczeliny (szybkości dźwięku) i występowaniem przelomu, podziałem elementu na części, utworzeniem cząstki produktu zużycia itp.

Ze względu na trwałość materiału bardzo istotna jest faza pierwsza – dyssypacja energii przez deformację plastyczną. Ogólnie można stwierdzić, że relaksacja naprężeń wywołanych obciążeniem ciała stałego może następować przez pękanie z utworzeniem mikroszczelin albo drogą deformacji plastycznej, bez utraty ciągłości materiału. Pierwszy ze sposobów jest charakterystyczny dla materiałów kruchych, drugi – dla sprężystoplastycznych i plastycznych.

6.1.3. Nagłe pękanie i wiązkość

Przy projektowaniu konstrukcji pod uwagę należy brać nie tylko odkształcenia sprężyste i plastyczne, ale również zjawisko kruchego pęknięcia. Przy pewnym poziomie naprężeń pęknięcia znajdujące się w materiałach lub całych konstrukcjach (wynikające np. z błędów w spawaniu) nagle rozpoczynają powiększać swe wymiary z dużą szybkością. Jest ona zbliżona do szybkości propagacji dźwięku w danym materiale.

Energia G_c wydatkowana na utworzenie jednostki pola powierzchni pęknięcia zwana jest wiązkością. Jest to ważna stała materiałowa (zwana niekiedy również krytyczną szybkością uwalniania energii odkształcenia), wyrażana w jednostkach energii na jednostkę pola powierzchni [J/m^2]. Duża wartość G_c oznacza, że propagacja pęknięć w danym materiale jest utrudniona. Ogólnie można stwierdzić, że największą wiązkością cechują się metale, najmniejszą – materiały ceramiczne.

Jeśli materiał zawierający pęknięcie o wymiarze a znajdzie się pod działaniem wystarczająco dużych naprężeń σ , pęknięcie zaczyna rosnać z prędkością dźwięku w materiale. Dochodzi do nagłego pęknięcia konstrukcji przy naprężeniu niższym od granicy plastyczności materiału. Zjawisko to opisuje zależność:

$$\sigma\sqrt{\pi \cdot a} = \sqrt{E \cdot G_c} \quad (117)$$

Wyrażenie $\sigma\sqrt{\pi \cdot a}$ nazywane jest współczynnikiem intensywności naprężeń i oznaczone jako K . Jego wymiar to [$MNm^{-3/2}$]. Do nagłego pęknięcia dojdzie, gdy K osiągnie wartość krytyczną:

$$K = K_c = \sqrt{EG_c} \quad (118)$$

gdzie:

K_c – krytyczny współczynnik intensywności naprężeń.

6.1.4. Zniszczenie zmęczeniowe

Gdy na element działają obciążenia zmienne, może on ulec zniszczeniu przy obciążeniach niższych od wytrzymałości na rozciąganie R_m i często poniżej granicy plastyczności R_e materiału, z którego jest wykonany.

Powyżej wskazano, że jeśli w materiale (konstrukcji) występuje pęknięcie o znanym wymiarze a , to na podstawie kryterium $K = K_c$ (czyli $\sigma\sqrt{\pi \cdot a} = \sqrt{EG_c}$) można tak dobrać krytyczną wartość naprężeń, aby nie wystąpiło nagłe pęknięcie materiału. Jednak pęknięcia mogą powstawać i rosnać z małą szybkością przy obciążeniach (naprężeniach) mniejszych od krytycznych. Może to mieć miejsce przy zmiennym charakterze obciążeń (dochodzi wtedy do zniszczenia zmęczeniowego) lub wtedy, gdy na materiał działa korodujące otoczenie.

6.1.5. Pełzanie

W podwyższonych temperaturach materiały rozpoczynają pełzanie. Jest to powolne, ciągłe odkształcenie w czasie, które zależy nie tylko od naprężenia, lecz również od temperatury i czasu: $\varepsilon = f(\sigma, T, t)$

Pełzanie rozpoczyna się gdy:

$$T > 0,3 \div 0,4 T_M \text{ dla metali}$$

oraz
$$T > 0,4 \div 0,5 T_M \text{ dla ceramiki}$$

gdzie:

T_M – jest temperaturą mięknięcia materiału wyrażoną w Kelwinach [K].

Krzywa pełzania (zależność odkształcenia od czasu) ma trzy charakterystyczne stadia: pierwsze – wstępne, drugie – ustalone, trzecie – awaryjne. W trzecim stadium pełzania powstają wewnątrz elementu jamki, potem dochodzi do pęknięcia.

6.1.6. Wpływ środowisk aktywnych na objętościowe własności mechaniczne

Dla omówienia istoty wpływu środowisk aktywnych na własności mechaniczne materiałów metalicznych i procesy je niszczące wygodnie jest klasyfikować owe środowiska w następujące grupy:

- nieaktywne chemicznie – substancje powierzchniowo czynne; ich wpływ na własności mechaniczne przejawia się głównie przez adsorpcję i chemisorpcję;
- aktywne korozyjne – woda, elektrolity, roztwory soli. Działanie tego typu substancji ma charakter chemiczny lub elektrochemiczny;
- absorbowane do objętości metalu (jego warstwy wierzchniej) – np. wodór lub inne pierwiastki tworzące z metalem roztwory stałe.

Efekty oddziaływania środowisk aktywnych na materiały metaliczne, wcześniej podzielonych na grupy o charakterystycznych właściwościach, mogą być objaśniane na podstawie następujących hipotez: adsorpcyjnego obniżenia wytrzymałości, roztwarzania anodowego, kruchości wodorowej.

Już Langmuir wykazał, że dla osłabienia wiązań atomów powierzchniowych między sobą i otoczeniem, wystarczy pokryć je monowarstwą adsorbentu, np. tlenu z powietrza. Ideę tę rozwinął P. A. Rebinder (1928 r.), przyjmując, że u podstaw adsorpcyjnego obniżenia wytrzymałości leży obniżenie swobodnej energii powierzchniowej. Początkowo efekt Rebindera kojarzony był przede wszystkim ze zjawiskiem adsorpcji fizycznej; obecnie wiadomo, że obniżenie własności mechanicznych metali występuje również wtedy, gdy na ich powierzchniach zachodzi chemisorpcja składników środowiska.

Środowiska aktywne chemicznie (elektrochemicznie) wywołują korozję pod naprężeniem. Niszczenie materiału w ciekłych środowiskach elektrochemicznych polega na założeniu, że anodowe roztwarzanie metalu lokalizuje się w różnych strukturalnych i technologicznych defektach (na powierzchniach), stanowiących koncentratory naprężeń. Powstają szczeliny, których rozwój rozpatruje się jako pracę ogniwa galwanicznego, gdzie anodą jest wierzchołek pęknięcia. Spasowane boczne powierzchnie szczeliny pełnią rolę katody. Środowisko pracy zmniejsza krytyczny współczynnik intensywności naprężeń przy pękaniu oraz zmienia pełzanie materiałów.

6.2. MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE

Wiele materiałów spełnia wymagania stawiane w tribologii, chociaż bardzo często dla poszczególnych materiałów właściwości pozostają w sprzeczności, tj. – jeśli jedno (lub kilka) właściwości są bardzo dobre, to inne są gorsze lub złe. Decydujące właściwości o przydatności materiałów do zastosowań tribologicznych to: wytrzymałość, twardość, odporność na pękanie. Podwyższenie

twardości i wytrzymałości metali np. do zastosowań tribologicznych prowadzi do zmniejszenia ciągliwości i odporności na pęknięcia. Dlatego dla zastosowań tribologicznych konieczna jest ich selekcja i/lub bardzo często ich specjalna modyfikacja, szczególnie warstwy wierzchniej lub powierzchniowej.

Najważniejsze wymagania stawiane materiałom tribologicznym to niskie współczynniki tarcia i zużycie w różnych zastosowaniach tribologicznych. Materiały do tribologicznych zastosowań można podzielić generalnie na: metale i ich stopy, materiały ceramiczne, polimery i inne. Szczegółowy podział tych grup przedstawia tab. 6:

Tabela 6

Podział materiałów tribologicznych

Metale i stopy	Materiały ceramiczne	Polimery	Inne
Żeliwa Stale Stopy wysokotemperaturowe (Co, Ni, Ti) Miękkie stopy (Pb, Sn) Stopy miedzi (brązy, mosiądze)	Materiały tlenkowe Materiały kowalencyjne	Termoplastyczne Termoutwardzalne Elastomery	Węgiel Grafit Disiarczek molibdenu Powłoki twarde Powłoki miękkie

Wybrane właściwości metali, polimerów i materiałów ceramicznych przedstawione są w tab. 7.

Tabela 7

Właściwości metali, polimerów i materiałów ceramicznych [94]

Materiał	δ [g cm ⁻³]	E [Gpa]	R_m [N mm ⁻²]	K_c [MN m ^{-3/2}]	HV	λ [W m ⁻¹ K ⁻¹]
Stal	7,8÷7,9	210	440÷930	50÷214	100÷900	30÷60
Żeliwo	7,1÷7,4	64÷180	140÷490	6÷20	100÷850	30÷60
Stopy glinu	2,6÷2,9	60÷80	300÷700	23÷45	25÷140	120÷240
Tlenek glinu	3,9	210÷380		3÷5	1400÷1900	25÷35
Tlenek cyrkonu	5,6	140÷210		8÷10	1200	2
Azotek krzemu	3,2	170		4÷7	1600÷1800	25÷50
Węglik krzemu	3,2	450		4,5	2500	90÷125
Poliamid	1,01÷1,14	2÷4	40÷80	3	800÷100	0,25÷0,35
Poliimid	1,3	3÷5	100÷300			0,37÷0,52
Politetrafluoroetylen	2,1÷2,3	0,4	15÷25		12	0,25
Polietylen	0,92	0,2	14÷18	1÷2	13	0,33÷0,57

δ – gęstość; E – moduł sprężystości; R_m – odporność na rozciąganie; K_c – odporność na pęknięcia; HV – twardość Vickersa; λ – współczynnik przewodzenia ciepła.

W związku z coraz trudniejszymi warunkami pracy węzłów tarcia ciągle rosną wymagania stawiane materiałom konstrukcyjnym przez ochronę środowiska, a nawet socjalne. Celem działań jest:

- zwiększenie efektywności działania i niezawodności układów mechanicznych,
- zwiększenie trwałości węzła tarcia,
- zmniejszenie zużycia energii,
- obniżenie ciężaru węzłów tarcia,
- miniaturyzacja składników układów tarciovych,
- zwiększenie produktywności.

Wymagania te nie mogą być zaspokojone tradycyjnymi materiałami, stąd bardzo duża dynamika rozwoju materiałów zaawansowanych. Nie bez znaczenia jest również wybór materiałów do węzłów tarcia pod kątem współdziałania w czasie eksploatacji ze środkami smarowymi i składnikami środowiska.

Z zaawansowanych materiałów coraz szersze zastosowanie znajdują kompozyty o różnych kombinacjach materiałów wyspecyfikowanych powyżej. **Kompozyty to materiały składające się z różnych środków wiążących i napelnaczy; ceramicznych, cermetowych, grafitowo-węglowych, stopów żelaza, miedzi w formie ziarnistej lub włóknistej.**

Do materiałów zaawansowanych można zaliczyć:

- 1) nowe kompozyty lub materiały o nowych mikrostrukturach:
 - niehomogeniczne,
 - bezpostaciowe,
 - nanokrystaliczne;
- 2) materiały rozszerzające zastosowanie w wyniku nowych procesów:
 - syntezy,
 - projektowania,
 - produkcji;
- 3) materiały z ulepszonymi właściwościami:
 - strukturalnymi:
 - mechanicznymi,
 - termicznymi,
 - funkcjonalnymi:
 - elektrycznymi,
 - magnetycznymi,
 - optycznymi,
 - biologicznymi,
 - wyczynowymi:
 - kompatybilność środowiskowa (recykling, składowanie zużytych elementów),
 - jakość,

- bezpieczeństwo,
- niezawodność.

Analizując dane z tab. 7, można stwierdzić, że metale posiadają wysokie wartości wytrzymałości na rozciąganie, odporność na pęknięcia i przewodnictwo termiczne. Wyróżniającymi się właściwościami materiałów ceramicznych są: wysoki moduł sprężystości i twardość, które maleją nieznacznie ze wzrostem temperatury. Do cech, które obniżają wartość tych materiałów, należą niskie odporności na pęknięcia. W przypadku polimerów korzystnie wyróżniającą się właściwością jest niska gęstość, niekorzystną – niska trwałość termiczna.

Wielkość tarcia i zużycia nie zależą wprost tylko od właściwości fizykochemicznych materiału w całej objętości, ale również od ich zachowania pod wpływem czynników tribochemicznych. Niemniej właściwości fizykochemiczne materiału wpływają na ich zachowanie tribologiczne. Dane te są zawarte w tabeli 8.

Tabela 8

Tribologiczna charakterystyka wybranych materiałów [94]

Siły masowe	$F_{polimer} < F_{ceramika} < F_{metal}$
Ciśnienia Hertza	$P_{polimer} < P_{metal} < P_{ceramika}$
Wzrost temperatury spowodowany tarciem	$T_{metal} < T_{polimer} < T_{ceramika}$
Energia adhezji (napięcie powierzchniowe)	$Ad_{polimer} < Ad_{ceramika} < Ad_{metal}$
Ścieranie (<i>Abrasion</i>)	$Ab_{ceramika} < Ab_{metal} < Ab_{polimer}$
Tribochemiczna reaktywność	$R_{polimer}, R_{ceramika} < R_{metal}$

Materiały ceramiczne mają korzystniejsze właściwości w porównaniu z metalami, jeśli bierzemy pod uwagę niższy ciężar właściwy, wyższą odporność na ścieranie i lepsze właściwości tribochemiczne. Mniej korzystnie porównanie to wypada pod względem wzrostu temperatury spowodowanej tarciem ze względu na niższe przewodnictwo cieplne ceramiki tlenkowych. Wysokie wartości hertzowskich ciśnień powierzchniowych powodują przemieszczenie się zakresu działania sił odkształcających do warstwy powierzchniowej. Prowadzi to do dalszego wzrostu temperatury styku trących się materiałów. Niska wartość odporności na pęknięcia może być przyczyną wzrostu zużycia pod wpływem obciążeń uderzeniowych.

Polimery w porównaniu do metali i materiałów ceramicznych posiadają niskie wartości energii adhezji, co w rezultacie daje niższe tarcie. Niskie wartości hertzowskich ciśnień powierzchniowych prowadzą do odkształceń lepkosprężystych i plastycznych w materiałach polimerowych. Ma to miejsce już przy niskich obciążeniach.

Metale i ich stopy są stosowane w szerokim zakresie jako materiał tribologiczny od bardzo dawna; obszerne informacje o nich można znaleźć w podręcznikach metaloznawstwa, a zatem nie będą one w tym miejscu omawiane. Uwagę poświęcimy materiałom ceramicznym [7, 94] i polimerom [7, 95] oraz ich kompozytom i powłokom [7, 94–96].

6.2.1. Materiały ceramiczne i ich kompozyty

Materiały ceramiczne ze względu na rodzaj wiązania dzielimy na:

- metaliczne, obejmujące związki pierwiastków grup przejściowych (Ti, Zr, V, Mo, Hf, Ta, Nb, W, Cr) oraz boru, węgla i azotu;
- kowalencyjne, obejmujące niemetalę (bor, węgiel i azot), związane kowalencyjnie z glinem, krzemem i borem; do tej grupy należy też diament;
- jonowe, zaliczamy tu tlenki glinu, chromu, tytanu, cyrkonu, hafnu, toru, berylu, kobaltu, itru, lantanu i magnezu.

Materiały ceramiczne posiadają następujące korzystniejsze właściwości w porównaniu do metali i ich stopów: niższy ciężar właściwy, większą sztywność, wyższą twardość, odporność na wysokie temperatury i na korozję. Są również tańsze i niestrategiczne. Posiadają wysokie temperatury topnienia. Wykazują wyższe wartości współczynników tarcia w porównaniu do smarów stałych. Są odporne na zużycie przy stosowaniu w ekstremalnie trudnych warunkach tarcia (wysokie ciśnienia, wysokie prędkości ślizgania, wysokie temperatury). Materiały te są odporne chemicznie i stabilne termicznie. Źle przewodzą ciepło. Niestety są kruche i zawodzą przy naprężeniach oraz po poddaniu ich wysokim gradientom zarówno obciążenia, jak i temperatury. Również w procesie produkcyjnym mogą powstawać liczne defekty powierzchniowe. Uzyskanie produktów charakteryzujących się precyzją oraz dobrą tolerancją rozmiarów jest kosztowne. W celu zmniejszenia wymienionych niekorzystnych właściwości materiały ceramiczne otrzymuje się nie z czystych substancji, lecz z ich wyselekcjonowanych mieszanin.

Największym osiągnięciem ostatnich lat jest spiekanie materiałów ceramicznych z nanoprošków. Otrzymany w ten sposób ZrO_2 ulega bez uszkodzenia odkształceniom około trzykrotnie większym w stosunku do tlenku cyrkonu otrzymanego sposobem tradycyjnym. Węglik krzemu i azotek krzemu wytworzone z nanoprošków, z powodu zwiększonej odporności zmęczeniowej, zwiększonej sprężystości (wzrost o 200 do 300%), łatwości formowania i obróbki wykorzystywane są do produkcji bardzo trwałych sprężyn, kul łożyskowych oraz popychaczy zaworowych.

Cermety są materiałami kompozytowymi składającymi się z materiałów ceramicznych w postaci ziaren lub włókien wzmocnionych metalicznymi środkami wiążącymi. Przykładem może być cermet otrzymany z węglików

wolframu lub tytanu i wolframu, kobaltu, niklu lub stali. Znane są również kompozyty, w których matrycę stanowi materiał ceramiczny, a metale występują jako włókna wzmacniające. Przykładem może być azotek krzemu wzmocniony tantalumem.

Włókna działają jako swoiste bariery zapobiegające rozprzestrzenianiu się pęknięć w materiale. Kombinacja ta zwiększa przede wszystkim: odporność na pęknięcia, ciągliwość, odporność na gradienty obciążenia. Szczegółowe właściwości i zastosowania tych materiałów przedstawione są obszernie w *Handbook of Tribology* autorstwa Bushana [7].

6.2.2. Kompozyty polimerów i metali

W celu podniesienia wytrzymałości mechanicznej i obniżenia zużycia wytwarza się powierzchnie tarciove węglowo-grafitowe. Stosuje się mieszaninę grafitu i węgla bezpostaciowego związanego żywicą fenolowo-formaldehydową lub poliwęglową. Węgiel amorficzny jest materiałem niekryształicznym. Występuje w postaci: koksu, węgla aktywnego, sadzy i sadzy lampowej. Jego temperatura topnienia wynosi 3700 °C.

Opory tarcia w styku węglowym zależą od:

- stopnia rozdrobnienia,
- rodzaju powierzchni współpracujących materiałów,
- wykończenia powierzchni,
- prędkości ślizgania,
- obciążenia,
- atmosfery styku tarciowego.

W obecności węgla, przy bardzo dużych obciążeniach, nie zachodzi zespawanie powierzchni tarcia, jednak z powodu utleniania zachodzącego już od 260 °C jego zastosowanie jest ograniczone. Grafit zapewnia niskie współczynniki tarcia, a węgiel zwiększa odporność na zużycie. Obok żywicy fenolowo-formaldehydowej stanowiącej środek wiążący, często wprowadza się również metale: srebro i miedź. Kompozyty te są następnie beztlenowo spiekane w temperaturach od 1000 do 1400 °C. Następuje wówczas, podczas procesu rozkładu termicznego, karbonizowanie. W jeszcze wyższych temperaturach 2700–3000 °C, bez dostępu tlenu, warstwy ulegają grafityzowaniu. Przez karbonizowanie i grafityzowanie zostaje zwiększona przewodność cieplna kompozytu. Otrzymany materiał charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną, sztywnością i odpornością na zużycie ściernie. Stała, zgrafityzowana powierzchnia grafitowo-węglowa jest stosowana do styków tarciowych o bardzo dużych prędkościach ślizgania, powyżej 150 m/s.

Wiele kompozytów węglowo-grafitowych jest impregnowanych wypełniaczami w celu poprawienia przepuszczalności i wytrzymałości mechanicznej oraz twardości, obniżenia współczynnika tarcia, zwiększenia odporności na zużycie

i na utlenianie, a także podniesienia odporności chemicznej. Wypełniacze wprowadzane są w postaci drobnych proszków syntetycznych polimerów, żywic epoksydowych i PTFE, metali (Ag, Cu, stopy Cu-Pb, bąbity i Zn), soli odpornych na wysokie temperatury (CdO), materiałów ceramicznych, wosków oraz olejów oraz ich różnych, wzajemnych kombinacji.

Wzrost przepuszczalności uzyskuje się przez zwiększenie porowatości materiału w procesie rozkładu termicznego organicznego składnika kompozytu zwanego kalcynacją. Dla zmaksymalizowania wytrzymałości mechanicznej i odporności na zużycie powłoki te modyfikuje się węglikiem krzemu. Warstwa taka ma jednak niski moduł sprężystości i niską wytrzymałość. Niektóre z omawianych kompozytów mogą pracować w atmosferze powietrza bez smarowania w temperaturach do 750 °C, a także w obecności ciekłego azotu, ciekłych paliw, wody, wody morskiej oraz różnych związków chemicznych.

Do polimerów wprowadzane są włókna i proszki węglowo-grafitowe w celu zwiększenia ich wytrzymałości, podniesienia maksymalnej temperatury stosowania oraz zmniejszenia oporów tarcia i zużycia. Bardzo często polimery są impregnowane cząstkami MoS₂, gdyż wówczas współczynnik tarcia pozostaje stabilny w bardzo długim czasie tarcia. Impregnowane za pomocą MoS₂ takie tworzywa, jak: nylon, PTFE, poliamidy, żywice epoksydowe i fenolowe, są stosowane jako: krzywki, podkładki, koszyki kul w łożyskach kulowych, pierścienie tłoków kompresorów oraz w innych elementach samochodowych. Disulfidem molibdenu można impregnować również metale i ich stopy: miedź, nikiel, brąz, stop miedź – kobalt – beryl, molibden, wolfram, niob i tantal. Otrzymane kompozyty metal-MoS₂ wykazują lepsze właściwości przeciwtarciowe i przeciwzużyciowe niż w przypadku impregnowania grafitem. Kompozyty MoS₂ w matrycy metalowej mogą być używane w próżni przy naciskach aż do 70 GPa w 500 °C i 7 GPa w 800 °C.

6.2.3. Polimery

Polimery samosmarujące i kompozyty polimerowe ze względu na właściwości samosmarujące, bardzo dobrą odporność na zużycie i korozję, wysoką stabilność chemiczną, bardzo dużą pojemność tłumienia drgań, odporność na szoki termiczne i mechaniczne, niską emisję dźwięku, niski ciężar właściwy oraz koszt są bardzo ważnymi materiałami tribologicznymi [7, 95]. Są one odporne na korozję naprężeniową, promieniowanie radiacyjne i UV; wykazują dobre właściwości elektryczne i ognioodporność. Samosmarujące kompozyty polimerowe mogą być stosowane zamiast metali i materiałów niemetalowych. Ze względu na wysoką tolerancję na naciski, zwłaszcza przy występowaniu niewspółosiowości, stosowane są jako materiał łożyskowy. Są również bardziej tolerancyjne (odporne) na obecność stałych produktów zużycia, ponieważ te mogą wbudowywać się w powierzchnię polimeru.

Elastomery są bardzo sprężyste, dlatego znajdują szerokie zastosowanie jako materiał do uszczelnień. Ze względu na chemiczną obojętność stosowane są w środowiskach korozyjnych (korozyjne gazy i woda morską). Polimery mają bardzo duży stosunek wytrzymałości do masy.

Polimery niekorzystnie wypadają w porównaniu z metalami np. pod względem przewodnictwa cieplnego, które u polimerów jest znacznie niższe. Jest to przyczyną gorszego odprowadzania ciepła generowanego w strefie tarcia. Rozszerzalność termiczna polimerów jest większa około dziesięciokrotnie, a czasami nawet więcej, niż metali. Często ulegają one spęcznieniu w obecności ciekłych środków smarowych. Szybkość pęcznienia rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Ze wzrostem temperatury polimery mięknią.

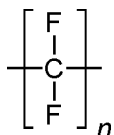
Wytrzymałość i moduły sprężystości polimerów są znacznie niższe niż twardej metali, stąd ich zdolność do przenoszenia obciążeń jest mniejsza niż elementów metalowych o tych samych rozmiarach. Dodawanie wypełniaczy do polimerów kompensuje wymienione wady.

Z bardzo dużej liczby polimerów, tylko niektóre znalazły zastosowanie jako materiały o właściwościach przeciwzuzyciowych i przeciwтарыowych. Są to: PTFE, poliamidoimid, polifenylenosulfid, poliimidy oraz żywice: fenylowo-formaldehydowe i epoksydowe.

Polimery używane są jako powłoki stałe lub jako zawiesiny koloidalne w olejach i innych cieczach smarowych. Powłoki takie mogą pracować w kontakcie ślizgowym z gładkimi i twardymi powierzchniami, szczególnie z metalami, a czasem z polimerami. Międzyfazowe zużycie polimerów występuje jako chemiczne zużycie adhezyjne z przeniesieniem polimeru na powierzchnię metalu. Energia tarcia rozpraszana jest w mniejszej objętości, a szybkość i rozmiary deformacji powierzchni są większe niż w przypadku zużycia kohezijnego. Przeniesienie polimeru na powierzchnie współpracującej pary tarcia zmniejsza współczynnik tarcia i zużycie (PTFE, polietylen, poliamid).

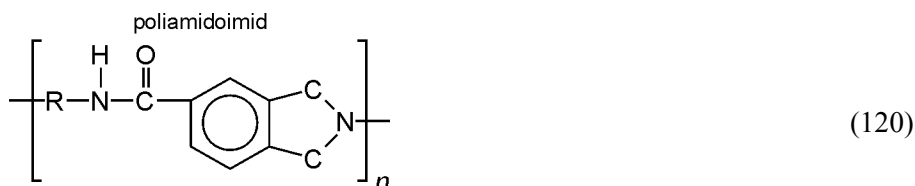
6.2.3.1. Polimery jako materiały konstrukcyjne, smary stałe i środki wiążące

Politetrafluoroetylen (PTFE) jest miękkim tworzywem, „płynie” pod wpływem wysokich nacisków, stosowany jest więc przy niskich obciążeniach i w umiarkowanych temperaturach. Wymienione ograniczenia wymuszają poszukiwania nowych, zmodyfikowanych kompozytów stałych środków smarowych o ulepszonych właściwościach smarujących.



(119)

Kopolimery poliamidoimidowe są amorficzne, termoplastyczne w wysokich temperaturach, posiadają najwyższe temperatury zeszklenia ($270\div 285\text{ }^{\circ}\text{C}$). Termiczna trwałość jest podobna do poliimidów, podczas gdy ich obróbka i właściwości mechaniczne są doskonałe.



Charakterystycznymi właściwościami poliamidoimidów są:

- bardzo dobra wytrzymałość mechaniczna w szerokim zakresie temperatury (od -190 do $+260\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- bardzo dobra stabilność wymiarów (amorficzny polimer termoplastyczny),
- wysoka temperatura ugięcia pod obciążeniem ($265\div 280\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- bardzo dobre właściwości elektryczne,
- dobra odporność chemiczna (z wyjątkiem mocnych roztworów zasad i kwasów utleniających),
- dobra odporność na korozję naprężeniową,
- dobra odporność na wysokoenergetyczną radiację,
- dobra odporność na promieniowanie UV,
- mała ilość wydzielającego się gazu w próżni,
- możliwość metalizowania konwencjonalnymi metodami.

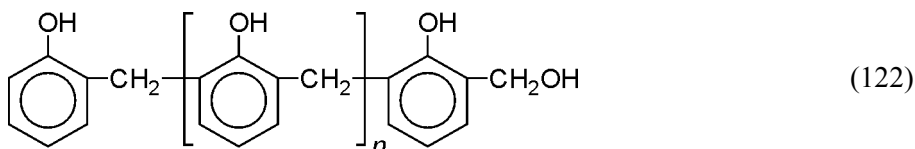
Poliamidoimidy wykazują świetną wytrzymałość na rozciąganie (około 180 MPa) oraz na ściskanie (207 MPa). W $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ wytrzymałość na rozciąganie wynosi od 45 MPa do 100 MPa i nie ulega obniżeniu, pomimo poddania działaniu tej temperatury przez ponad 8000 godzin. Poliamidoimidy posiadają niskie współczynniki rozszerzalności termicznej oraz dobrą odporność chemiczną. Stosuje się je do wytwarzania łożysk, uszczelnień i przekładni w zaworach, pompach, kompresorach i w silnikach elektrycznych.

Polifenylenusulfid jest ciałem krystalicznym, w wysokiej temperaturze jest plastyczny, pracuje bez ograniczenia nawet w temperaturze $240\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Stosuje się go w postaci kompozytów z włóknem szklanym i proszkami mineralnymi. Służy jako środek wiążący MoS_2 i Sb_2O_3 .

Żywice fenolowo-formaldehdowe są polimerami sieciowanymi termicznie.

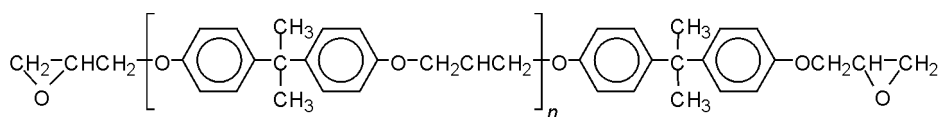


żywica fenylowo-formaldehdowa

Stosowane są tam, gdzie wymagana jest wysoka odporność na temperaturę, stabilność wymiaru oraz odporność na pękanie. Są one bardzo tanie. Przed utwardzeniem katalitycznym są ciekłe, co pozwala je łatwo mieszać ze smarami stałymi. Żywice te są nieco kruche; wzmacnia się je włóknistymi materiałami, takimi jak tkaniny celulozowe, azbestowe, szklane lub węglowe. Laminaty żywiczne są odporne na wysokie naciski i wykazują wysokie limity PV. Zbrojone włókninami żywice wykazują najwyższą wśród polimerów wytrzymałość na ściskanie (510 MPa). Wytrzymałość ta jest nawet wyższa niż niektórych metali. Posiadają doskonałą stabilność wymiarów. Stosowane są do produkcji smarowanych wodą: łożysk, przekładni, krzywek. Gotowe wyroby otrzymuje się przez obróbkę mechaniczną lub wyciążanie.

Wysoko usieciowane żywice fenolowo-formaldehdowe modyfikuje się dodatkami odpowiednich wypełniaczy wzmacniających.

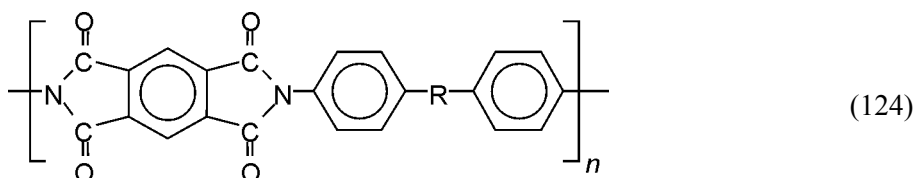
Żywice epoksydowe są szeroko stosowane również jako materiały tribologiczne. Żywice te są droższe niż żywice fenolowo-formaldehdowe. Posiadają one właściwości mechaniczne podobne do żywic fenolowo-formaldehdowych. Podstawowa różnica polega na ich większej kruchości. Epoksydy wypełnia się grafitem oraz MoS₂.



żywica epoksydowa

(123)

Poliimidy są polimerami termosieciowanymi. Aromatyczna (lub heterocykliczna) budowa poliimidów określa ich specyficzne właściwości.



poliimid

(124)

Mogą pracować przez długi czas w atmosferze utleniającej, w temperaturach do 370 °C. Wytrzymałość na rozciąganie w 325 °C wynosi 35 MPa. Wykazują doskonałe właściwości mechaniczne i fizyczne w wysokich temperaturach, są odporne na zużycie i mają doskonałe właściwości ślizgowe. Wykazują niską rozszerzalność cieplną, doskonałą odporność na pełzanie, nawet w temperaturach do 315 °C, oraz odporność na radiację. Posiadają najlepsze ze wszystkich polimerów właściwości przeciwтарыowe i przeciwzużyciowe; niskie współczynniki tarcia występują po przeniesieniu polimeru na drugą powierzchnię pary trącej. Dalszą poprawę odporności na zużycie uzyskuje się po dodaniu grafitu, MoS₂ i PTFE. Poliimidy bez wypełniaczy wykazują mniejsze zużycie w próżni niż w powietrzu. Przy zastosowaniu w próżni nie ma w zasadzie potrzeby dodawania wypełniaczy. Istotny wpływ na ich właściwości mają również wprowadzone do nich środki pomocnicze; najczęściej są to: disulfid molibdenu, grafit i PTFE oraz włókniste napelniacze wzmacniające (np. włókno szklane, grafitowe i aramidowe).

Poliimidy są odporne na działanie: rozpuszczalników, paliw, smarów, olejów, rozcieńczonych kwasów i zasad. Poliimidy są odporne na korozję naprężeniową; wytrzymują dużą dawkę energii radiacyjnej (do 10⁷ J·kg⁻¹). Nie są odporne na działanie stężonych kwasów i alkali, a także środków utleniających; ulegają również długotrwałemu działaniu gorącej wody i pary wodnej.

Istotnymi wadami poliimidów, ograniczającymi ich większe zastosowanie w technice, są:

- duża kruchość gęsto usieciowanego polimeru, która jest przyczyną powstawania mikropęknięć (szczególnie podczas obróbki termicznej), będących z kolei przyczyną większej chłonności wody i zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej;
- trudności przetwórcze; np. kondensacyjne typy poliimidów stosowane do impregnacji nośników (w produkcji warstwowych kompozytów poliimidowych) wymagają uciążliwej obróbki termicznej; ponadto proces jest uciążliwy technologicznie ze względu na emisję toksycznych substancji lotnych. Formowanie laminatów wymaga stosowania wysokiej temperatury (280÷300 °C) i ciśnienia 1–5 MPa.

Wymienione wady można ograniczyć przez dodatek odpowiednich substancji modyfikujących, poprawiających przetwarzalność, zmniejszających kruchość itp.

Poliimidy są coraz częściej stosowane w technice samochodowej, lotniczej i kosmicznej, w elektronice i przemyśle elektro- i radiotechnicznym oraz jako materiały samosmarne.

6.2.3.2. Metody utwardzania polimerów

Polimery są utwardzane przez podgrzewanie oraz w wyniku chemicznych reakcji sieciowania. Procesy te noszą nazwę odpowiednio termo- i chemo-utwardzania.

Żywicze fenolowo-formaldehydowe utwardzane są chemicznie formaldehydem lub urotropiną. Ta ostatnia pod wpływem temperatury i w obecności wody rozkłada się do formaldehydu, który reaguje z pierścieniem aromatycznym żywicy, sieciując ją.

Poliimidy utwardza się termicznie. Otrzymany w etapie prekondensacji oligomer, rozpuszczony w odpowiednich rozpuszczalnikach, formuje się odpowiednio np. w powłokę, którą następnie wygrzewa się w temp. 150÷300 °C przy obniżonym ciśnieniu i w obecności związków odwadniających, takich jak: bezwodnik kwasu octowego, pirydyna lub ketony. Pirydyna działa również jako katalizator. Proszkowy poliimid można również nanosić na podłoże metodą natrysku płomieniowego. Niektóre poliimidy, np. otrzymywane w reakcji bezwodnika maleinowego z diaminami, utwardza się ditiolami. Termo-utwardzanie niektórych poliimidów wykonuje się poprzez wygrzewanie przy wysokich ciśnieniach. W wyniku termicznej imidyzacji uformowanych wyrobów (np. powłok) z poliamidokwasów powstają dość kruche poliimidy. W związku z tym cyklizację prowadzi się w niższych temperaturach, z zastosowaniem związków pomagających imidyzacji.

6.2.3.3. Guma

Największe problemy tribologiczne występują w czasie eksploatacji, zaliczanej do elastomerów, gumy. Elastomery, w celu poprawy ich właściwości użytkowych, są modyfikowane różnymi dodatkami. Zależnie od zastosowania gumy wymagane są małe i duże współczynniki tarcia. W przypadku opon, współczynniki tarcia pomiędzy powierzchniami opony i drogi powinny być wysokie, natomiast pracujące tarciowo uszczelnienia wymagają niskich współczynników tarcia. Wielkość współczynnika tarcia gumy można oszacować w pewnym przybliżeniu. Siła tarcia zależy od rzeczywistej powierzchni styku pomiędzy elementem gumowym a podłożem, międzyfazowej wytrzymałości na ścinanie i od charakterystyki deformacyjnej gumy. Pomędzy wymienionymi czynnikami istnieje współzależność. Dla kulki gumowej dociskanej siłą normalną N do twardego, gładkiego podłoża, powierzchnia styku jest, zgodnie z klasyczną teorią Hertza, proporcjonalna do obciążenia, a siła tarcia T jest proporcjonalna do powierzchni styku. Współczynnik tarcia opisany jest wzorem:

$$\mu = \pi \cdot \tau \left(\frac{9R}{16E} \right)^{\frac{2}{3}} N^{-\frac{1}{3}} \quad (125)$$

gdzie:

τ – międzyfazowa wytrzymałość na ścinanie,

R – promień kulki gumowej,

E – moduł Younga gumy,

N – obciążenie normalne.

Siła tarcia zależy od obciążenia normalnego. Jej wartość minimalna jest osiągana w momencie uzyskania przez element pary ciernej styku nominalnego. Z tego powodu klasyczne prawo tarcia Amontosa nie może być stosowane w odniesieniu do elastomerów. Siła tarcia styku z udziałem gumy składa się ze składowych: adhezyjnej (T_{adh}), histerezyjnej (T_{hist}) i wynikającej z tarcia wewnętrznego środka smarowego (T_v).

$$T = T_{adh} + T_{hist} + T_v \quad (126)$$

Pomiędzy składowymi T_{adh} i T_{hist} istnieje współzależność. Odpowiednio wysoka T_{adh} umożliwia rozwinięcie T_{hist} . Przy małych prędkościach poślizgu tarcie jest zdominowane przez efekt adhezyjny, co przejawia się występowaniem zjawiska *stick-slip*.

Drugim poważnym problemem w eksploatacji wyrobów gumowych jest ich zużycie. Dominują zużycia typu adhezyjno-kohezyjnego, zmęczeniowe i ściernie.

6.2.4. Powłoki

Powłoka jest warstwą materiału wytworzoną w sposób naturalny lub sztuczny, nałożoną na powierzchnię przedmiotu wykonanego z innego materiału w celu uzyskania określonych właściwości technicznych lub dekoracyjnych.

Powłoki są stosowane do otrzymywania materiałów tribologicznych w celu poprawy właściwości eksploatacyjnych. Do różnych zastosowań tribologicznych tworzy się głównie cienkie i twarde powłoki przeciwzużyciowe. W tym celu od dawna stosowana była obróbka powierzchni, głównie metali i ich stopów, metodami: mechanicznymi, fizycznymi, cieplnymi i chemicznymi, przez np.: nawęglanie, azotowanie, azotosiarczowanie, fosforanowanie [7, 96].

Inne sposoby to tworzenie warstw-powłok na podłożu metalicznym bądź ceramicznym za pomocą techniki chemicznego osadzania par (CVD – *chemical vapour deposition*) lub fizycznego osadzania par (PVD – *physical vapour deposition*). Są to techniki szeroko stosowane od ok. 40 lat. Do produkcji

narzędzi do cięcia, formowania metali znajdują zastosowanie powłoki z twardych materiałów (TiN).

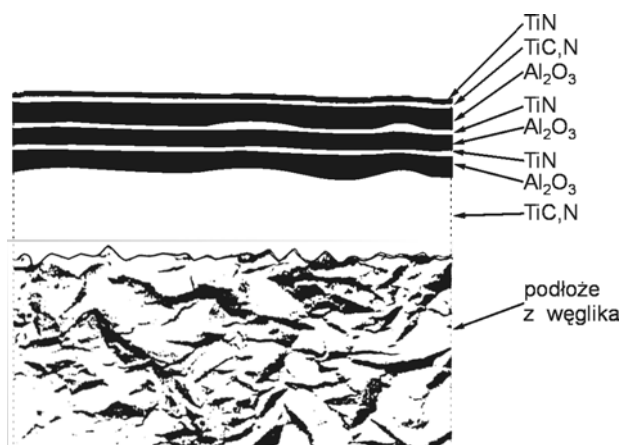
W praktyce stosowane są różne kombinacje podłoży oraz materiałów powłokowych. Najistotniejszymi parametrami branyymi pod uwagę przy ich doborze są: moduł sprężystości, współczynnik rozszerzalności termicznej, struktura krystalograficzna, wzajemna chemiczna kompatybilność. Bardzo istotnym parametrem jest grubość powłoki.



Rys. 70. Schemat struktur różnych typów powłok [96]

Tribologiczne powłoki są przeważnie wieloskładnikowe i wielowarstwowe. Zależnie od rozmiaru i rozkładu drugiej fazy w matrycy, powłoki dzieli się na wielofazowe i kompozyty. Powłoki wielofazowe to powłoki, które zawierają składniki zmieszane z sobą w przybliżeniu w równych ilościach, w których żaden nie tworzy fazy zwartej. Kompozyt oznacza materiał, w którym jedna faza jest rozproszona w zwartej matrycy. Powłoki, zależnie od sposobu ułożenia warstw na podłożu, dzieli się na wielowarstwowe z oddzielnymi warstwami o różnym składzie oraz gradientowe – w warstwie płynnie rośnie zawartość drugiego składnika lub kilku składników.

Aby powłoka była twarda, adhezja pomiędzy powłoką a podłożem musi być dostatecznie wysoka. Poprawę adhezji oraz innych właściwości mechanicznych i fizycznych uzyskuje się przez nanoszenie na podłoże kolejno różnych warstw. Rysunek 71 przedstawia wielowarstwową powłokę ostrza do cięcia metalu (Metal Kenna KC 990).



Rys. 71. Schemat budowy wielowarstwowej powłoki ostrza z Kennametal KC 990 do cięcia metali [96]

Poszczególne warstwy są bardzo cienkie. Znane są powłoki wielowarstwowe o grubości 5 μm , otrzymywane z ponad 1000 warstw. Tak otrzymana powłoka charakteryzuje się wysoką twardością, odpornością na obciążenia dynamiczne oraz odpornością na zużycie. Powłoki węglowe charakteryzują się wieloma korzystnymi właściwościami, takimi jak: wysoka twardość, niska chropowatość, wysoka odporność na korozję i zużycie oraz najczęściej niski współczynnik tarcia. Istnieje wiele powłok węglowych różniących się składem. Najczęściej zbudowane są z węgla, w tym z diamentu, węglowodorów, węglowodorów domieszkowanych metalami.

Kompozyty składające się z różnych polimerowych środków wiążących, wypełniaczy ceramicznych, cermetowych, grafitowo-węglowych, stopów żelaza, miedzi w formie ziarnistej lub włóknistej stanowią materiały do ciernych elementów hamulców.

6.2.4.1. Powłoki samosmarujące

Pod pojęciem powłoki samosmarującej należy rozumieć mieszaninę środka wiążącego i środków smarowych, która po naniesieniu na powierzchnie współpracujące, a następnie po wysuszeniu, tworzy termolub chemoutwardzalną powłokę charakteryzującą się na tyle niskim współczynnikiem tarcia, że możliwy jest wzajemny ruch powierzchni trących bez konieczności stosowania dodatkowych środków smarowych.

Powłoki samosmarujące zwane są również lakierami smarowymi. Stosuje się je przede wszystkim w tych urządzeniach, których smarowanie tradycyjnymi środkami smarowymi ze względów konstrukcyjnych lub eksploatacyjnych jest niemożliwe. Materiały wiążące – polimery – zapewniają występowanie sił kohezji, które utrzymują składniki warstwy razem. Zapewniają również występowanie sił adhezyjnych wiążących warstwę z podłożem.

Kompozyty polimerowe o właściwościach samosmarujących mogą być stosowane w układach niesmarowanych. Właściwości polimerów przeważnie ulegają poprawie po dodaniu do nich wypełniaczy i dodatków. Właściwości mechaniczne i samosmarujące polimerów poprawiane są przez zmieszanie ich z wypełniaczami stosowanymi w postaci: włókien, proszków lub cieczy.

Do wypełniaczy w formie włókien zaliczamy: włókna azbestowe, aramidowe, szklane, węglowe, nylonowe, poliestrowe, poliakrylonitrylowe. Wypełnienia te używane są w ilościach od 10 do 20%. W przypadkach, gdy chcemy znacznie podnieść wytrzymałość na zużycie i odporność na pełzanie, stosuje się je w ilości 50÷60%. Włókna szklane są bardzo tanie, ale mają właściwości ściernie. Włókna aramidowe, węglowe i grafitowe są bardzo wytrzymałe, sztywne i odporne na pełzanie oraz posiadają bardzo dobre właściwości tribologiczne. Włókna poliakrylonitrylowe w temperaturze powyżej 3000 °C ulegają grafityzacji. Po tym procesie posiadają doskonałe właściwości elektryczne i cieplne.

Do wypełniaczy proszkowych zalicza się: MoS_2 , grafit, węgiel, politetrafluoroetylen (PTFE), poliamid, srebro, brąz, krzemionkę itd. Są one stosowane jako dodatki podnoszące właściwości przeciwтарыowe i przeciwzużyciowe polimerów. Dodaje się je w ilościach od 10 do 20% w celu poprawy właściwości smarujących. Dalsze zwiększenie ich zawartości często prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości polimerów.

Poprawa właściwości mechanicznych i smarnościowych zależy nie tylko od rodzaju i ilości, ale również od rozmiarów i kształtu dodanych wypełniaczy. Odpowiednio przygotowany kompozyt polimerowy można stosować przy wysokich wartościach PV i w wysokich temperaturach porównywalnych do temperatur stosowalności powłok węglowo-grafitowych czy miękkich metali.

Typowe korzyści uzyskane w wyniku dodawania wypełniaczy to:

- poprawa właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na: udary mechaniczne, rozciąganie, pełzanie,
- poprawa działania przeciwzużyciowego i przeciwтарыowego,
- obniżenie współczynnika rozszerzalności termicznej,
- zwiększenie współczynnika przewodzenia ciepła,
- wydłużenia czasu pracy.

Praktycznie wszystkie polimery mogą być stosowane jako matryce do otrzymywania kompozytów polimerowych. Najbardziej atrakcyjny jest PTFE ze względu na doskonałe właściwości таріowe oraz chemiczną obojętność. PTFE wypełniony cząstkami polifenylenosulfidu, polifenylesteru i MoS_2 wykazuje bardzo niski współczynnik таріa (0,07) oraz niskie zużycie. Jego zużycie po dodaniu organicznych i nieorganicznych wypełniaczy maleje od 100 do 1000 razy. W przypadku zastosowania wypełniaczy organicznych szybkość zużycia maleje ze wzrostem temperatury. Wielkość zużycia kompozytów PTFE jest zależna od twardości wypełniaczy: im jest ona większa, tym większe zużycie. Zwykle małowmu współczynnikowi таріa dla kompozytów PTFE odpowiada niskie zużycie. W przypadku kompozytów na powierzchni przeciwpróbki, np. metalowej, tworzy się cienka (0,5–2,0 μm), jednorodna warstwa przeniesionego polimeru. PTFE tworzy takie warstwy najłatwiej ze wszystkich polimerów.

Stosowanie wypełniaczy proszkowych wiąże się z pojawieniem się mniej lub bardziej intensywnych właściwości ściernych. Wyjątkiem jest MoS_2 oraz grafit. Na zużycie kompozytów polimerowych istotny wpływ ma chropowatość i orientacja nierówności powierzchni.

6.2.4.2. Powłoki kompozytowe z MoS_2

Polimerowe kompozyty z MoS_2 użyte w formie drobnych proszków wykazują zdecydowanie wyższe właściwości przeciwzużyciowe w porównaniu do niezwiązane go MoS_2 .

Warstwy z MoS_2 generalnie posiadają w temperaturze pokojowej lepsze charakterystyki таріowe oraz przeciwzużyciowe niż warstwy zawierające inne

stałe środki smarowe. Z tego powodu są one najczęściej stosowane w przemyśle samochodowym, lotniczym, raketowym, przy produkcji satelitów oraz w elektrowniach atomowych, czyli wszędzie tam, gdzie występują ekstremalne warunki pracy.

Żywiczne powłoki z MoS_2 są stosowane do produkcji narzędzi do obróbki materiałów i wykazują bardzo długi czas eksploatacji. Powłoki te pracują jako powierzchnie samosmarujące. Pomimo to często stosuje się ich dosmarowywanie ciekłymi środkami smarowymi lub smarami plastycznymi.

Zachowania tribologiczne powłok z MoS_2 są zależne od:

- charakterystyki materiału podłoża, a szczególnie od:

- twardości,
- chropowatości,
- sposobu przygotowania powierzchni;

- parametrów utworzenia warstw tj. od:

- rodzaju polimeru wiążącego,
- jego stosunku wagowego do MoS_2 ,
- jego utwardzenia,
- grubości warstwy;

- rodzaju współpracującej pary tarciowej;

- warunków pracy:

- wilgotności,
- temperatury,
- prędkości ślizgania,
- obciążenia,
- rodzaju gazów i ich ciśnień cząsteczkowych.

Powłoki kompozytowe z MoS_2 wytwarza się na czystych i chropowatych materiałach żelaznych i nieżelaznych. MoS_2 w kompozytach związany jest materiałami organicznymi i nieorganicznymi. Kompozyty polimerowe z MoS_2 zastosowane na twardszych materiałach wykazują wyboczenie powierzchni kompozytu, pękanie i defoliację na międzypowierzchni powłoka – materiał podłoża. Odpowiednie przygotowanie powierzchni przed nałożeniem powłoki jest konieczne w celu wywołania fizykochemicznych wiązań pomiędzy nią a powierzchnią kompozytu. Typowa najlepsza chropowatość (R_{MS}) podłoża wynosi od 25 do 250 nm. Aby ją uzyskać, trzeba często stosować chemiczne wytrawianie powierzchni. Związki chemiczne, powstające w czasie trawienia, często zwiększają adhezję kompozytu, co w konsekwencji wydłuża czas eksploatacji powłoki.

Stosunek materiału wiążącego do MoS_2 ma największy wpływ na wartość współczynnika tarcia i zużycie. Zbyt niski stosunek pogarsza adhezję powłoki do podłoża, zbyt wysoki pogarsza smarność. Najlepsze właściwości tribologiczne uzyskuje się dla zawartości MoS_2 w granicach od 5 do 30%.

Rodzaj materiału wiążącego nie ma dużego wpływu na poprawę właściwości smarujących MoS_2 w kompozycie. Stosowane polimery powinny być trwałe termicznie w zakresie stosowanych temperatur. Najczęściej wykorzystuje się polimery termoutwardzalne, ale mogą być też stosowane tworzywa chemoutwardzalne. Przeważnie są to żywice epoksydowe i fenolowo-formaldehydowe. Stosowane są również warstwy (materiały) powłokowe suszone na powietrzu. Są one czasem wygodniejsze w użyciu, lecz ich właściwości tribologiczne są zdecydowanie gorsze od powłok termoutwardzalnych. Utwardzanie termiczne przeprowadza się w temperaturach do 200 °C.

Do nieorganicznych materiałów wiążących zalicza się: krzemiany, fosforany glinu i tlenki ceramiczne. Stosowane są one w aplikacjach wysokotemperaturowych.

Do powłok kompozytowych z MoS_2 związanych polimerem stosowane są inne towarzyszące dodatki nieorganiczne i organiczne. Przeważnie są to: grafit, srebro i miedź.

Kolejnym ważnym parametrem wpływającym na właściwości tribologiczne kompozytów polimer – MoS_2 jest grubość powłoki. Najlepsze powłoki uzyskuje się w zakresie od 5 do 30 μm , z optimum przy grubości około 12 μm . Powłoka zbyt gruba często się złuszcza. Eksploatacja powłoki zbyt cienkiej często prowadzi do jej przzerwania. Wilgotność ma istotny wpływ na czas eksploatacji powłoki. Na przykład dla MoS_2 w epoksydowym polimerze czas życia powłoki wzrasta o 50% przy wzroście względnej wilgotności od 40 do 100%. Czas eksploatacji powłoki jest niezmienny, jeśli pracuje ona w temperaturze poniżej temperatury utwardzania; maleje w wyższych temperaturach.

Czas życia i współczynnik tarcia powłoki zwykle bardzo szybko maleją ze wzrostem prędkości ślizgania. Po przekroczeniu pewnej wartości granicznej zmiany te nie są już tak wyraźne. Również w okresie docierania opory tarcia i zużycie są zdecydowanie wyższe niż po dotarciu. Generalnie czas życia powłoki i współczynnik tarcia zwykle maleją ze wzrostem obciążenia.

Powłoki MoS_2 w polimerach są stosowane z dużym sukcesem w próżni. Wymagane jest tylko niska prężność par polimeru.

6.2.4.3. Powłoki kompozytowe z grafitem

Powłoki grafitowe zawierają zwykle dodatki innych stałych środków smarowych, takich jak: MoS_2 , CdO , Ag , Cr_3C_2 , PTFE. Materiałami wiążącymi są: szkło wodne (w ilościach ok. 30%), żywice epoksydowe alkilowe i fenolowe termoutwardzane w 150 °C. Zawartość grafitu w tych materiałach zawarta jest w zakresie 40–60% wagowych. Powłoki takie stosowane są w wielu stykach ślizgowych.

6.3. ŚRODKI SMAROWE

Środki smarowe są zwykle kompozycją wielu związków chemicznych. Stosowane w smarowaniu środki smarowe dzielimy, ze względu na stan skupienia, na: gazowe, płynne, plastyczne i stałe. Najszerszej stosowane są środki smarowe płynne i smary plastyczne. Oprócz tzw. bazy (olej bazowy), współczesne **środki smarowe zawierają szereg innych związków celowo dodawanych do oleju bazowego, aby poprawić lub spowodować pojawienie się w nich nowych właściwości eksploatacyjnych. Związki te nazywamy dodatkami uszlachetniającymi.** Smary plastyczne, oprócz bazy olejowej i dodatków uszlachetniających, zawierają zagęszczacze, które umożliwiają uzyskanie właściwej konsystencji tych środków smarowych. Ze względu na to, że składniki środków smarowych uczestniczą w reakcjach tribochemicznych, szerzej zostaną omówione oleje podstawowe, dodatki uszlachetniające oraz zagęszczacze olejów w smarach plastycznych.

Oleje bazowe otrzymuje się przez zmieszanie olejów podstawowych otrzymywanych w procesach rafineryjnych lub w wyniku syntezy.

Syntetyczne oleje bazowe, np. do produkcji syntetycznych olejów silnikowych, otrzymuje się przez zmieszanie zwykle w stosunku wagowym 3 : 7 oleju estrowego z poli- α -olefinami, natomiast oleje bazowe półsyntetyczne ze zmieszania poli- α -olefin z olejami mineralnymi lub tych ostatnich z olejami estrowymi.

6.3.1. Oleje smarowe

6.3.1.1. Mineralne oleje smarowe

Szczegółowe wiadomości z zakresu technologii olejów mineralnych, do chwili obecnej najszerzej stosowanych w produkcji środków smarowych, ich składów chemicznych i właściwości fizykochemicznych można znaleźć w książce Kajdasa [97].

Oleje mineralne są złożonymi mieszaninami wysokowrzących węglowodorów nasyconych i aromatycznych, zawierających od 20 do 40 atomów węgla w cząsteczce. Oleje mineralne otrzymane w procesie destylacji próżniowej zawierają głównie węglowodory izoparafinowe i 1–3-pierścieniowe naftenowe o długołańcuchowych podstawnikach alkilowych, węglowodory 2–3-pierścieniowe naftenowo-aromatyczne i aromatyczne – wśród nich głównie alkilobenzeny o długich łańcuchach alkilowych. Długość łańcuchów parafinowych maleje przy zwiększaniu liczby pierścieni naftenowych i aromatycznych.

Najbardziej pożądanymi składnikami węglowodorów nasyconych są izoparafiny i związki naftenowe o długich podstawnikach alkilowych. Wielopierścieniowe węglowodory naftenowe i aromatyczne bez podstawników alkilowych nie

są pożądane, ponieważ zmniejszają wskaźnik lepkości i odporność oleju na utlenianie. Destylaty olejowe otrzymane w rafineriach naftowych w destylacji pod obniżonym ciśnieniem są poddawane procesom mającym na celu usunięcie węglowodorów zawierających w swojej cząsteczce atomy tlenu, azotu i siarki oraz węglowodory niekorzystnie wpływające na ich właściwości fizykochemiczne (węglowodory parafinowe długołańcuchowe, olefiny oraz węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe). Ostatnio ze względów ekologicznych obniża się w olejach zawartość węglowodorów aromatycznych.

Pomimo obecności na rynku coraz większych ilości niekonwencjonalnych olejów mineralnych i syntetycznych olejów podstawowych, główną rolę w produkcji środków smarowych odgrywają oleje mineralne otrzymane w wyniku klasycznego przerobu ropy naftowej. Z uwagi na wartości ich parametrów fizykochemicznych oleje te noszą nazwę klasycznych podstawowych olejów mineralnych i należą do I grupy według klasyfikacji API. Proces otrzymywania tej grupy olejów, zwany rozpuszczalnikowym, polega na poddaniu destylatu próżniowego kolejno po sobie następującym procesom rafineryjnym; selektywnej rafinacji (furfurolem lub N-metylo-pirolidonem), odparafinowania rozpuszczalnikowego (mieszaniną: butanon-2/toluen lub chlorek metylenu/dichloroetan) i uwodornienia (tzw. *hydrofinishing*). Proces wodorowy ma na celu poprawę: odporności na utlenianie (tzw. „starzenie”), barwy, stabilności oksydacyjnej oraz obniżenie zawartości siarki, azotu i tlenu. Natomiast nie ma on istotnego wpływu na zwiększenie wartości indeksu lepkości. Otrzymane w wyniku tych procesów rafineryjnych oleje należą do olejów klasy SN (Solvent Neutral). Oleje mineralne tej grupy posiadają zróżnicowane wartości tych samych parametrów fizykochemicznych, wynikające z ich odmiennego składu grupowego i odmiennej budowy chemicznej węglowodorów. Pomiedzy tymi klasycznymi olejami mineralnymi obserwuje się wyraźnie ukierunkowaną zmianę tych parametrów. Wzrostowi zakresów temperatur wrzenia porównywanych olejów w kierunku: 100 SN – 200 SN – 400 SN towarzyszy wzrost wartości praktycznie wszystkich parametrów fizykochemicznych. Jedynym parametrem, którego wartość ulega zmniejszeniu, jest indeks lepkości; powodowane jest to wzrastającym udziałem struktur o budowie aromatycznej w porównywanych olejach.

Oleje podstawowe o indeksie lepkości powyżej 105 traktować można jako tzw. oleje niekonwencjonalne i oleje syntetyczne. Surowcami wyjściowymi do otrzymywania olejów niekonwencjonalnych są produkty naftowe pochodzące z procesów rafineryjnych – frakcje olejowe próżniowe (również np. pozostałości pochodzące z destylacji atmosferycznej i próżniowej, a także gacze parafinowe).

Przy stosowaniu fizycznych metod rozdziału rafineryjnego produkty (oleje smarowe I grupy) zawierają tylko te składniki, które zawierał surowiec naftowy. W ostatnim okresie produkcji olejów coraz większe znaczenie mają procesy wodorowe, które pozwalają w sposób kontrolowany zmieniać strukturę chemiczną węglowodorów i związków heterocyklicznych znajdujących się we

frakcjach olejowych. Przemiany chemiczne zachodzą pod działaniem wodoru, w obecności lub bez katalizatora, przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu. Temperatura, ciśnienie i szybkość objętościowa są podstawowymi parametrami tych procesów. Od nich zależy ostrość procesu, która jest tym wyższa, im wyższa jest temperatura i ciśnienie, i im niższa jest szybkość objętościowa. Od ostrości procesu z kolei zależy znacznie stopień i kierunek przemian chemicznych komponentów surowca. Stopień przemian jest tym wyższy, im wyższa jest ostrość procesu.

W przypadku surowców pochodzenia naftowego osiągnięcie wartości indeksu lepkości wyższych od 105 jest możliwe przez zastosowanie procesów wodorowych, podczas których zachodzi przemiana obecnych w surowcu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, węglowodorów naftenowych oraz węglowodorów *n*-parafinowych odpowiednio w: alkilobenzeny, jednopierścieniowe węglowodory naftenowe i węglowodory izoparafinowe. Tak głębokie zmiany w strukturze chemicznej związków wchodzących w skład surowców stosowanych do otrzymania olejów smarowych można osiągnąć poddając je procesom hydrokrakingu katalitycznego, izomeryzacji oraz hydroizomeryzacji. Otrzymane w wyniku tych procesów oleje zaliczane są do II i III grupy olejów (według klasyfikacji API). Ponieważ surowcami do ich otrzymania są produkty pochodzące z klasycznej przeróbki ropy naftowej, oleje te są zaliczane do olejów mineralnych. Podstawowe oleje syntetyczne otrzymuje się w wyniku reakcji: polimeryzacji, polikondensacji i estryfikacji. Otrzymane w wyniku tych reakcji oleje podstawowe zalicza się do grupy IV (poli- α -olefiny) oraz grupy V (oleje estrowe).

Podstawowe oleje mineralne należące do II grupy otrzymywane są w nowoczesnym procesie hydroizomeryzacji już od początku lat dziewięćdziesiątych. Jako surowiec stosowane są wąskie frakcje destylatów próżniowych. Proces hydrotreatingu powoduje wyraźne zmiany w ich składzie grupowym w porównaniu z olejami I grupy. Polegają one na wzroście zawartości składników o charakterze nasyconym, a tym samym zmniejszeniu zawartości składników o charakterze aromatycznym oraz żywic. Zmiany w składzie grupowym olejów podstawowych należących do grupy II spowodowały, że w porównaniu z olejami należącymi do I grupy o zbliżonej wartości lepkości kinematycznej w temperaturze 100 °C oleje te posiadają niższe wartości: gęstości i współczynnika załamania światła. Natomiast okazało się, że większa zawartość składników o charakterze nasyconym w olejach grupy II nie zawsze powoduje wyraźny wzrost wartości ich indeksu lepkości. Świadczy to o tym, że na wartość tego parametru wpływa nie tylko skład grupowy, ale również ich budowa chemiczna. Natomiast proces hydrotreatingu spowodował, że oleje II grupy (w porównaniu z olejami I grupy) posiadają wyższą wartość temperatury zapłonu, a przede wszystkim niższą zawartość siarki i niższą odparowalność. Natomiast małe różnice pomiędzy badanymi olejami I i II grupy występują w wartościach oznaczonych parametrów fizykochemicznych.

Proces hydrokrakingu dla olejów grupy II prowadzi się najczęściej w instalacjach jednostopniowych z recyrkulacją surowca, natomiast otrzymywanie olejów grupy III wykonywane jest w procesie hydrokrakingu katalitycznego w warunkach ostrych w instalacjach dwustopniowych. W przypadku gdy surowcem są koncentraty parafinowe (np. gacze), proces typowego hydrokrakingu katalitycznego zastępuje się procesem izomeryzacji lub hydroizomeryzacji, którego rola polega na podwyższeniu zawartości związków izoparafinowych do wartości 75% (m/m) (podczas gdy w olejach należących do tej grupy, otrzymanych w wyniku innych procesów niż hydroizomeryzacja, zawartość tych związków wynosi ok. 55% (m/m)). Zaletą tego procesu jest to, że w połączeniu z procesem hydrokrakingu można otrzymać podstawowe oleje smarowe o indeksie lepkości wynoszącym ok. 140–150. Oleje należące do tej grupy nazywane są często niekonwencjonalnymi olejami bazowymi (*unconventional base oils* – UCBO) zwane też VHVI (*Very High Viscosity Index*) lub cieciami specjalnego przeznaczenia (*Speciality Base Fluids* – SBF). Zróżnicowane procesy rafineryjne stosowane w produkcji olejów podstawowych III grupy powodują, że oleje te mogą posiadać odmienne składy grupowe i budowę chemiczną, które wpływają w sposób bezpośredni na ich właściwości fizykochemiczne, a w szczególności na wartość lepkości kinematycznej w temperaturach 40 i 100 °C, i na wartości indeksów lepkości.

Procesy rafineryjne i petrochemiczne stosowane do otrzymania olejów podstawowych mineralnych wpływają na ich różną budowę chemiczną i skład grupowy. W efekcie oleje podstawowe cechują różne wartości tych samych parametrów fizykochemicznych. Jednym z trzech głównych czynników decydującym o przynależności danego oleju podstawowego do określonej grupy – według klasyfikacji API – jest zawartość składników o charakterze nasyconym, która ma istotny wpływ na wartości takich parametrów fizykochemicznych, jak: gęstość, współczynnik załamania światła oraz indeks lepkości. W przypadku olejów podstawowych należących do grup I–IV wzrasta zawartość składników o charakterze nasyconym: od wartości ok. 72% (m/m) w przypadku klasycznego podstawowego oleju mineralnego 400 SN do 100% (m/m) w przypadku poli- α -olefin. W tym też kierunku zmniejszają się wartości współczynnika załamania światła i gęstości, a wzrasta wartość indeksu lepkości. Zmiany wartości tych trzech parametrów są na tyle wyraźne, że stały się podstawą do zaproponowania wstępnej klasyfikacji olejów podstawowych, zgodnej z klasyfikacją API.

6.3.1.2. Syntetyczne oleje smarowe

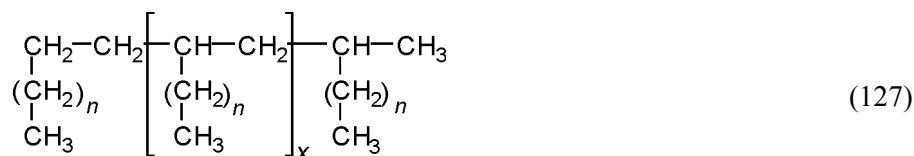
Współczesna technologia otrzymywania mineralnych olejów bazowych o bardzo dobrych właściwościach nie zawsze jest w stanie podołać wymaganiom stawianym nowoczesnym środkom smarowym, nawet przy stosowaniu do

olejów mineralnych coraz doskonalszych dodatków uszlachetniających. Wymaganiom tym przeważnie mogą sprostać środki smarowe produkowane na bazie olejów syntetycznych. Produkcja syntetycznych olejów smarowych ciągle rośnie; obecnie osiąga ponad 10% udziału w produkcji wszystkich środków smarowych.

Bardzo obszernie omówienia olejów syntetycznych znajdują się w książce Shubkina [98]. Artykuł Bartza [99] porównuje właściwości fizykochemiczne i tribologiczne olejów syntetycznych.

Oleje syntetyczne są to jednorodne chemicznie związki organiczne otrzymywane na drodze syntez. Dzielimy je na węglowodorowe, estrowe, w tym estry kwasów organicznych, fosforowego, krzemowego i węglowego, oleje polialkiloglikolowe i ich estry, oleje krzemianowe, polifenyl-, polifenylotioetery, i perfluorowane etery, tetrafluoroetylenowe, chlorotrifluoroetylenowe, silikonowe oraz cyklotrifosfazenowe.

Syntetyczne węglowodory to polialfaolefiny (PAO), poliizobutyleny, alkilowane aromaty i węglowodory cykloalifatyczne. Bardzo szerokie zastosowanie znalazły polialfaolefiny – jako olej podstawowy zaliczany do IV grupy według klasyfikacji API o wzorze:



gdzie:

$$n \geq 7,$$

$$x \geq 0,$$

zwykle $x = 0 \div 4$.

Związki te są nasyconymi oligomerami; otrzymywane są w procesie oligomeryzacji decenu lub dłuższej olefiny i następnie uwodornienia. Zwykle są to di-, tri-, tetra-, penta- (i więcej) mery. PAO mają bardzo niskie temperatury krzepnięcia, bardzo niskie lepkości w niskich temperaturach i bardzo małą lotność. Właściwości te pozwalają stosować je w bardzo szerokim zakresie temperatur oraz otrzymywać oleje o niskiej lepkości przy małej odparowalności. PAO są bardzo odporne na wysoką temperaturę i utlenianie, nie powodują korozji, tribologicznie mają gorsze właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe niż oleje mineralne. Wadą PAO jest słaba rozpuszczalność w nich niektórych dodatków uszlachetniających, dlatego zwykle do komponowania olejów bazowych stosuje się je w mieszaninie z olejami estrowymi.

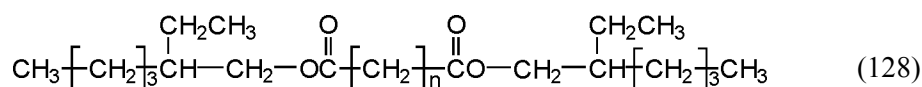
Dodanie poli- α -olefin do podstawowych olejów mineralnych powoduje obniżenie wartości następujących parametrów fizykochemicznych: lepkości kinematycznej w temperaturach 40 i 100 °C, gęstości, współczynnika załamania

światła oraz zawartości siarki, powodując równocześnie wzrost wartości: średniej masy cząsteczkowej, a co najważniejsze – indeksu lepkości. Zmieszanie klasycznych podstawowych olejów mineralnych i olejów pochodzących z procesu hydrokrakingu katalitycznego (oleje grupy III) z poli- α -olefinami powoduje wzrost ilości składników o charakterze nasyconym, co wpływa na zmniejszenie zawartości składników o charakterze aromatycznym oraz żywic.

Podobne do poli- α -olefin są syntetyczne węglowodory otrzymywane w wyniku oligomeryzacji n -olefin z wiązaniami nienasyconymi w różnych miejscach łańcucha. Otrzymane poliolefiny nazywane są PIO – poli(internal)olefins.

Oligomeryzacja otrzymywanych w krakingu węglowodorów parafinowych n -olefin zachodzi dużo trudniej niż z α -olefin; produkty otrzymane (PIO) mają indeksy lepkości niższe o 10–20 niż porównywalne PAO. Oleje syntetyczne PIO mają niską lotność, niskie temperatury krzepnięcia, dobrą odporność termoutleniającą i niską tendencję do tworzenia stałych produktów tego rozkładu. Oleje te mają zdecydowanie lepsze właściwości fizykochemiczne i eksploatacyjne niż podstawowe oleje mineralne grup II i III.

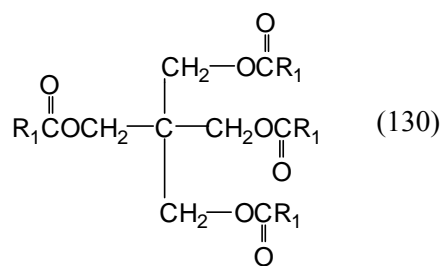
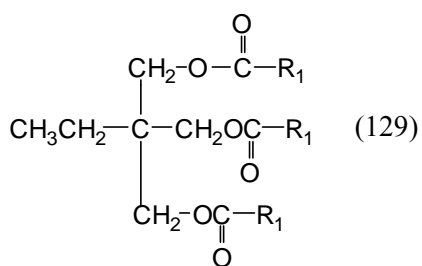
Z estrów kwasów organicznych jako oleje znalazły największe zastosowanie estry kwasów dwuzasadowych (kwasy adypinowy i sebacynowy) z alkoholami jednowodorotlenowymi (o $8 < C < 17$), np. z 2-etyloheksanolem o wzorze:



gdzie:

$n = 4, 8,$

oraz estry kwasów jednozasadowych (mieszanina kwasów C_4+C_{10}) i alkoholi wielowodorotlenowych, praktycznie trójmetylopropanu i pentaerytrytu, zwane estrami polioliowymi o wzorach:



gdzie:

$\text{R}_1 : 4 \leq C \leq 10.$

Oleje podstawowe wyprodukowane na bazie estrów kwasów organicznych i alkoholi należą według klasyfikacji API do grupy V olejów podstawowych. Przy starannym doborze kwasów i alkoholi możliwe jest otrzymanie estrów o właściwościach wymaganych dla ich przewidywanego zastosowania.

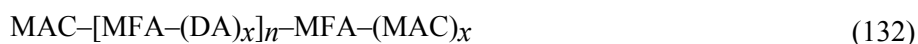
Czasem stosuje się również jako oleje syntetyczne ftalany. Estry dwuzasadowych kwasów organicznych są odporne na wysokie temperatury, mają niską odparowalność; jeszcze większą odporność posiadają estry poliolowe. Wykazują one również dobre właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe, są związkami polarnymi i mogą być stosowane do olejów mineralnych jako dodatki zapobiegające zużyciu. Są one bardzo nieodporne na hydrolizę, ulegają utlenieniu do kwasów, ketonów, aldehydów i alkoholi. Ich odporność na utlenianie w obecności inhibitorów utleniania jest lepsza niż olejów mineralnych. Posiadają one umiarkowane właściwości antykorozyjne. Estry ze względu na duże różnice w budowie cząsteczek wykazują zróżnicowane właściwości fizykochemiczne i tribologiczne. Niektóre z nich mają bardzo niskie temperatury krzepnięcia, wysokie temperatury zapłonu i wysokie indeksy viskozowe. Są one biodegradowalne i stosowane są w mieszaninie z PAO do komponowania silnikowych i przekładniowych olejów syntetycznych. Są one najlepszymi olejami dodawanymi do paliwa w smarowaniu silników dwusuwowych. W olejach estrowych bardzo dobrze rozpuszczają się dodatki uszlachetniające. Zmieszanie oleju podstawowego mineralnego z diestrami DB-51 powoduje, że otrzymany w ten sposób bazowy olej półsyntetyczny w porównaniu z podstawowym olejem mineralnym grupy I charakteryzuje się wyższymi wartościami indeksu lepkości, gęstości oraz średniej masy cząsteczkowej.

Zapotrzebowanie na środki smarowe do pracy w wysokich temperaturach powoduje przechodzenie od baz olejowych mineralnych do estrowych, szczególnie do estrów poliolowych. Także względy ekologiczne przemawiają za ich stosowaniem, bowiem spośród olejów syntetycznych wykazują największą biodegradowalność i nie są toksyczne.

Stosowane są również nowe **typy olejów estrowych zwanych estrami kompleksowymi**, o ogólnych wzorach:



i



gdzie:

MA – alkohol jednowodorotlenowy,

DA – kwas dwuzasadowy,

MFA – alkohol wielowodorotlenowy,

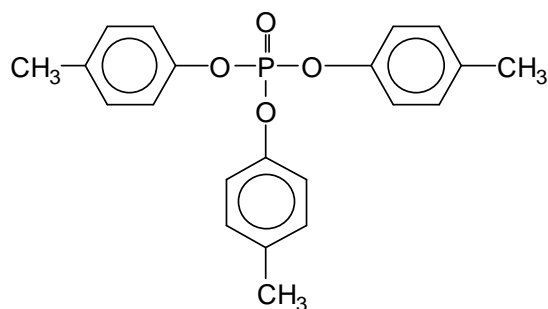
MAC – kwas jednokarboksylowy,

$n = 1 \div 20$,

$x = 1 \div 3$.

Estry kompleksowe tworzą oligomery; syntezy estrów ze względu na duże możliwości uzyskania zróżnicowanej budowy cząsteczek pozwalają otrzymać związki o dużym zakresie żądanych właściwości. Otrzymuje się oleje o określonej lepkości, polarności i zawsze o bardzo wysokiej biodegradowalności. Posiadają one doskonałe właściwości płynięcia przy indeksie viskozowym powyżej 150 bez znacznego pogorszenia temperatury krzepnięcia. Mogą one działać jako bardzo stabilne wiskozatory, które ze względu na stosunkowo małą cząsteczkę nie ulegają depolimeryzacji pod wpływem sił ścinających. Estry kompleksowe można modyfikować chemicznie, wbudowując do łańcucha jego cząsteczki np. drugorzędowe aminy działające jako antyutleniające, w wyniku czego otrzymany olej ma lepsze właściwości przeciwutleniające. Oleje estrowe stosowane są do otrzymywania olejów silnikowych: czterosuwowych i dwusuwowych, sprężarkowych, lotniczych, hydraulicznych i do produkcji smarów plastycznych.

Jako jedne z pierwszych olejów syntetycznych były stosowane **estry kwasu fosforowego**, które otrzymuje się w reakcji tlenochlorku fosforu z fenolami, rzadziej z alkoholami alifatycznymi. Najszersze zastosowanie znalazły estry z fenolami, np. fosforan trójkrezylu o wzorze:



(133)

Ze względu na wysoką temperaturę wrzenia, niskie ciśnienie par, odporność na palenie, wysoką temperaturę samozapłonu, samogaśnięcie, stosowane są one do smarowania urządzeń narażonych na zapalenie, np. w smarowaniu turbin w elektrowniach. Estry kwasu fosforowego są termicznie dość stabilne, ich indeks viskozowy jest niski, ulegają bardzo łatwo hydrolizie, w obecności inhibitorów utleniania są odporne na utlenianie. Mają bardzo dobre właściwości przeciwzatarciowe i dobre przeciwzużyciowe.

Stąd stosowane są jako przeciwwzyciowe i przeciwzatarciowe dodatki do olejów mineralnych. Znajdują one również zastosowanie jako gazowe środki smarowe do smarowania węzłów tarcia pracujących w wysokiej temperaturze.

Estry kwasu krzemowego, o wzorze jak niżej, mają niską odporność na hydrolizę, są korozyjne i posiadają słabe właściwości smarnościone oraz ograniczone zastosowanie:



gdzie:

R – alkil o długim łańcuchu.

Polieter są to zazwyczaj telomery lub oligomery; polifenyloeter i polifenyloeter są mieszaniną tri- tetra- i pentamerów, natomiast polialkilenoglikole są oligomerami, a perfluoroetery są oligomerami i polimerami o masach cząsteczkowych w zakresie $10^3 \div 10^5$.

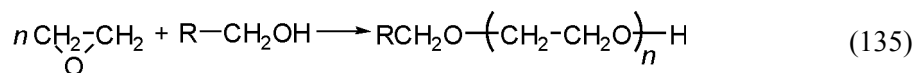
Najszerze zastosowanie z tej grupy związków znalazły **polialkilenoglikole** otrzymywane w reakcji epitlenków: etylenu, propylenu, butylenu, długołańcuchowych 1,2-alkilenowych oraz tetrahydrofuranu z regulatorami łańcucha: alkoholami, aminami, kwasami organicznymi, amidami i rzadziej tiolami zestawionymi w tabeli 9.

Tabela 9

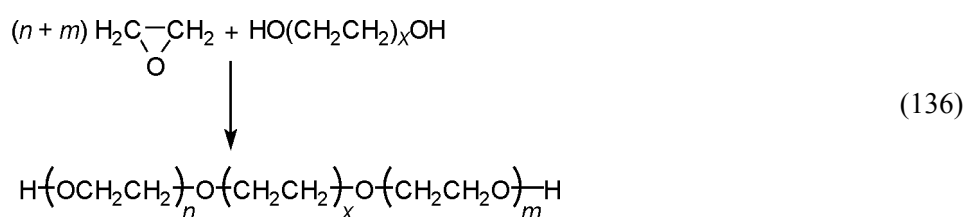
Regulatory łańcucha w polialkilenoglikolach

$\text{R}-\text{NH}_2$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ aminy	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-\text{OH}$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{SH}$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{SH} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ tioalkohole
$\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$ amidy	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ alkohole	$\text{R}-\text{COOH}$ kwasy karboksylowe

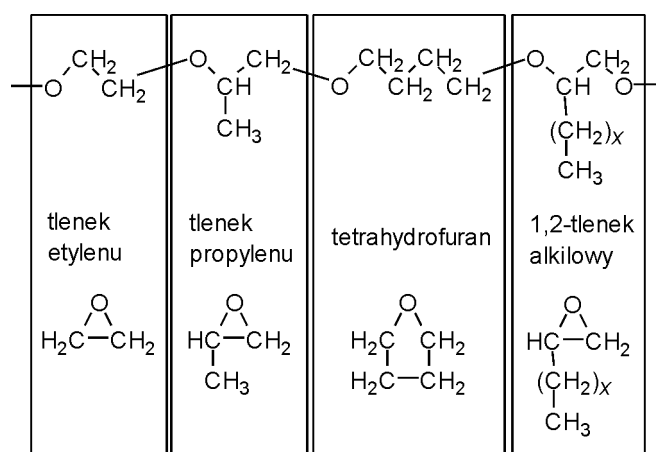
Przykładowa reakcja tlenku etylenu z alkoholem przebiega z utworzeniem polietoksyalkoholu:



z glikolem powstaje polietoksyglikol:



Odpowiednio do użytego w syntezie epitetenu otrzymuje się cząsteczkowe segmenty polieteru, jak to jest schematycznie zaprezentowano na rys. 72.

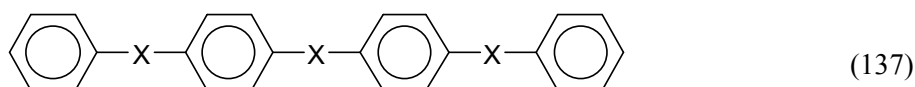


Rys. 72. Mery polialkoksyeterów

Rozpuszczalność w wodzie polieteru maleje z lewa na prawo. Polieter otrzymany z tlenku o liczbie atomów węgla ≥ 4 jest dobrze rozpuszczalny w olejach mineralnych, natomiast polietoksy pochodne są nierozpuszczalne w oleju mineralnym, a bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Polietoksyglikole i kopolimery etoksypropoksyglikolu tworzą w wodzie wiązania wodorowe z cząsteczkami wody, stąd ich dobra rozpuszczalność w wodzie. Przy temperaturze wody powyżej 60–70 °C następuje rozpad wiązań wodorowych, ich rozpuszczalność w wodzie spada. W procesie obróbki metalu z udziałem cieczy chłodząco-smarujących na bazie tych poliglikoli, w najbliższym otoczeniu narzędzia i materiału obrabianego występuje lokalnie wyższa temperatura,

wydzielony polietoksypropoksyglikol odkłada się jako warstwa oleju smarowego na powierzchni tarcia, wydatnie obniżając opory tarcia. Polialkiloglikole są odpornymi chemicznie olejami, w obecności inhibitorów utlenienia trudno ulegają utlenieniu, nie powodują korozji i wykazują bardzo dobre właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe, obniżają w dużym stopniu opory tarcia, szczególnie w kontakcie stali ze stopami miedzi.

Polifenyloetery i polifenylotioetery są olejami syntetycznymi o wzorze:



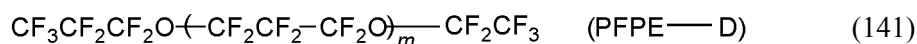
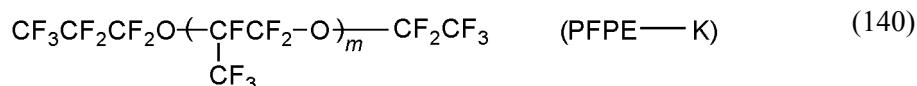
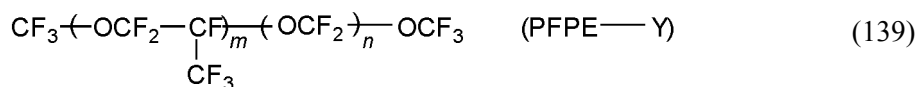
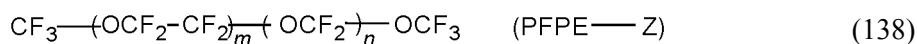
gdzie:

X = O lub S;

liczba pierścieni aromatycznych – 2÷5.

Oba etery są najbardziej trwale termicznie i odporne na utlenianie i hydrolizę ze wszystkich olejów smarowych; są chemicznie stabilne i odporne na działanie kwasów, promieniowanie; radiacyjne i wysokiej energii. Tioetery są korozyjne, etery umiarkowanie przeciwdziałają korozji.

Perfluoroetery mają najwyższą ze wszystkich olejów stabilność chemiczną i doskonałą odporność na utlenianie i wysokie temperatury, są niepalne, ale powodują korozję metali, nie mieszają się z innymi olejami smarowymi, bardzo trudno jest rozpuścić w nich dodatki uszlachetniające. Są one odporne na duże siły ścinające i na promieniowanie radiacyjne, posiadają dobre właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe. Fizyczne właściwości, które zmieniają się ze zmianą masy cząsteczkowej, to temperatura krzepnięcia, lepkość, indeks viskozowy i lotność. Są to najdroższe oleje smarowe. Praktyczne zastosowanie znalazły perfluoroetery o następujących wzorach chemicznych:



Oleje te oraz otrzymywane na ich bazie smary plastyczne stosowane są do smarowania ruchomych części pojazdów kosmicznych, w urządzeniach nuklearnych, mechanizmach i urządzeniach precyzyjnych i w smarowaniu komputerów.

Oligomery tetrafluoroetyleny są ciekłe i są dobrymi olejami syntetycznymi o właściwościach zbliżonych do właściwości perfluoroeterów. Wzór chemiczny jest taki sam jak politetrafluoroetyleny (teflon), ale cząsteczki oleju mają znacznie mniejszą masę cząsteczkową:



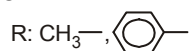
Podobnie jak w przypadku perfluorowanych eterów również oleje te oraz otrzymywane na ich bazie smary plastyczne stosowane są do smarowania ruchomych części pojazdów kosmicznych, w urządzeniach nuklearnych, mechanizmach i urządzeniach precyzyjnych i w smarowaniu komputerów.

Jako oleje syntetyczne stosowane są również oligomery chlorotrifluoroetyleny. Olej ten jest również obojętny chemicznie, niepalny, termicznie bardzo stabilny, posiada bardzo dobre właściwości smarne, dielektryczne, wysoką gęstość, niską ściśliwość i jest niepolarny. Olej ten ma różnorodne szerokie zastosowanie.

Bardzo szerokie zastosowanie znajdują **oleje silikonowe** o wzorze:



gdzie:



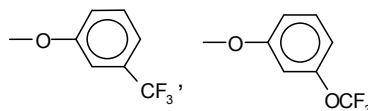
Oleje te mają niskie napięcie powierzchniowe, dobre właściwości elektryczne, wykazują najniższą rozpuszczalność wody spośród wszystkich olejów. Oleje te są odporne na utlenianie i bardzo stabilne chemicznie, trwałe termicznie; trwalsze termicznie są silikonowe pochodne difenyłowe. Oleje silikonowe nie mieszają się z innymi olejami, bardzo trudno rozpuścić w nich dodatki, w tarciu granicznym i mieszanym tworzą bardzo słabo odporną na zużycie i zatarcie warstwę graniczną.

Wysoką termiczną stabilność mają **cyklotrifosfazeny** o budowie cząsteczki:



gdzie:

R – różne podstawniki, np.:



Z licznych fosfazenów otrzymywanych preparatywnie tylko nieliczne są produkowane i sprzedawane jako oleje smarowe. Są one odporne na palenie, po zapaleniu same gasną. Najbardziej interesujące są aryloksycyklofosfazeny z grupami CF_3 , OCF_3 . Oleje te są odporne termicznie, na utlenianie; w wysokich temperaturach ok. $300\text{ }^\circ\text{C}$ wykazują doskonałe właściwości smarne. Olej ten nie miesza się z olejem mineralnym, występują trudności z rozpuszczaniem w nich dodatków uszlachetniających.

Oleje krzemowęglowodorowe są tetraalkilosilanami o wzorze cząsteczki:



gdzie:

R – proste lub rozgałęzione alkile.

Są one cieczami w bardzo niskich temperaturach krzepnięcia (ok. $-60\text{ }^\circ\text{C}$), ich termostabilność jest większa od termostabilności oleju mineralnego i PAO, mają niską lotność i wysoką temperaturę zapłonu oraz wysoki indeks viskozowy. Ich stabilność na utlenianie jest taka sama jak PAO. Krzemowęglowodory stosowane są jako oleje hydrauliczne i do maszyn włókienniczych.

Dialkilowęglany są syntetycznymi cieczami otrzymywanymi przez transestryfikację dimetylowęglanu. Ich właściwości wynikają z budowy cząsteczki węglanu:



Są to związki polarne o właściwościach eksploatacyjnych zbliżonych do estrów; w stosunku do nich wykazują mniejszą toksyczność, mniejsze negatywne działanie na uszczelki i nie tworzą kwaśnych produktów rozkładu w czasie pracy.

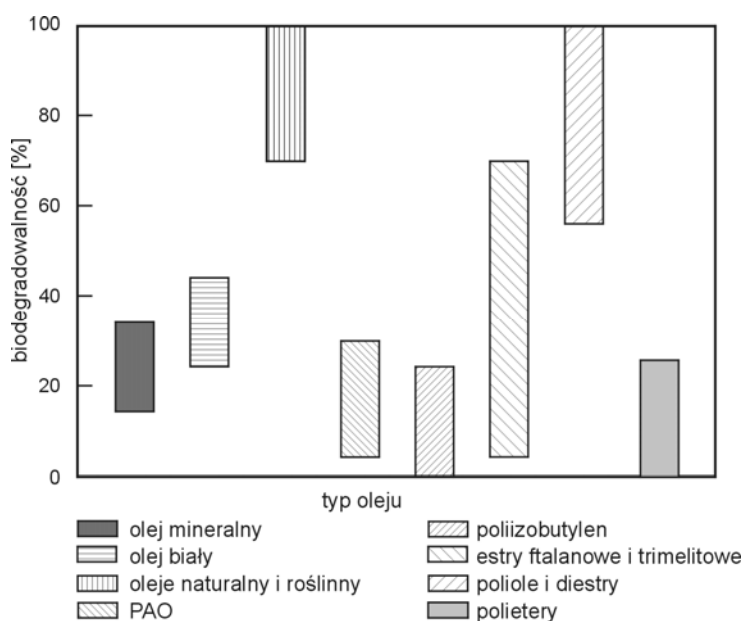
Właściwości fizykochemiczne węglanów silnie zależą od alkoholu użytego do ich otrzymywania; mogą to być alkohole z łańcuchem alkilowym prostym lub rozgałęzionym, o liczbie węgli: $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{18}$, poliole; trójmetylopropan, neopentylikol i pentaerytryt. Ich właściwości lepkościowe, przeciwzużyciowe,

antyutleniające i odporność na termiczny rozkład są zbliżone do olejów estrowych. Ze względu na brak produktów kwaśnych w procesie ich rozkładu są mniej korozyjne w czasie ich tribologicznej eksploatacji.

Alkilocyklopentany są potencjalnymi olejami syntetycznymi. Właściwości lepkościowe, indeks wiskozowy i temperatura krzepnięcia determinowane są ilością, długością i rozgałęzieniem łańcucha alifatycznego w pierścieniu.

Alkilowane aromaty alkilobenzen i alkilonaftaleny stosowane były już przed II wojną światową i są one coraz rzadziej używane jako olej bazowy do otrzymywania olejów smarowych i cieczy eksploatacyjnych.

Polibutyleny są syntetycznymi węglowodorami otrzymywanymi w reakcji oligomeryzacji przeważnie izobutyleny. Uzyskuje się z nich siarkofosforowane dodatki uszlachetniające i są one również używane w produkcji imidów kwasu bursztynowego jako alkilowy hydrofobowy łańcuch cząsteczki dodatku. W porównaniu do olejów mineralnych, polibutyleny mają niższe temperatury zestalania, lotność, toksyczność, a w czasie eksploatacji powstaje mniej osadów. Mają one wyższe: stabilność na utlenianie, indeks wiskozowy, odporność na ogień, dyspergowalność i smarność. Polibutyleny używane są jako olej: do dwusuwów, do obróbki metali, do produkcji specjalnych smarów plastycznych oraz jako dodatek lepkościowy.



Rys. 73. Zdolność biodegradacji różnych olejów oznaczona testem CEC-L-33-T-82

Tabela 10

Zestawienie najważniejszych cech użytkowych wybranych baz olejowych [99]

Rodzaj bazy olejowej	Zależność lepkości od temperatury (IV)	Punkt krzepnięcia	Zakres płynności	Odporność na utlenianie	Stabilność termiczna	Straty przez odparowanie (lotność)	Odporność na palenie	Stabilność hydrolytyczna	Zabezpieczenie przed korozją	Odziaływanie na materiały uszczelnień	Działanie na lakiery	Mieszalność z olejami mineralnymi	Rozpuszczalność dodatków	Własności smarowości	Toksyczność	Biodegradowalność	Relacja do ceny oleju mineralnego
Oleje mineralne	4	5	4	4	4	4	5	1	1	3	1	-	1	3	3	4	-
Polizobutany	5	4	5	4	4	4	5	1	1	3	1	1	1	3	1	5	3-5
Polialfaolefiny	2	1	2	2	4	2	5	1	1	2	1	1	2	3	1	5	3-5
Alkilowane aromaty	4	3	3	4	4	3	5	1	1	3	1	1	1	3	5	5	3-5
Polialkilenoglikole	2	3	3	3	3	3	4	3	3	3	4	5	4	2	3	1/2	6-10
Perfluorowane etery	4	3	1	1	1	1	1	1	5	1	2	5	5	1	1	5	500
Polifenyloetery	5	5	5	2	1	3	4	1	4	3	4	3	2	1	3	5	50-200
Estry kwasów dikarboksylowych	2	1	2	2/3	3	1	4	4	4	4	4	2	2	2	3	1/2	4-10
Polestry neopentylowe	2	2	2	2	2	1	4	4	4	4	4	2	2	2	3	1/2	4-10
Estry fosforanów triarylowych	5	4	2	2	2	2	1/2	4	4	5	5	4	1	1	4/5	2	5-10
Estry fosforanów trialkilowych	1	1	3	4	3	2	1/2	3	4	5	5	4	1	3	4/5	2	5-10
Oleje silikonowe	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3	5	5	5	1	5	30-100
Estry kwasu krzemowego	1	2	1	2	3	3	4	4	5	3	4	4	3	4	4	4	20-30
Krzemogłowodory	2	3	2	3	2	2	4	1	1	2	1	1	3	3	2	5	30-70
Chlorofluorowęglany	4	3	5	1	2	3	1	2	5	4	3	5	5	1	2	5	300-400
Ciecze cyklofosforanowe	5	3	4/5	3	3/4	3	1/2	3	3	3/4	3/4	5	4	2/3	2	-	30-50
Dialkilowęglany	3	3	2	2	3	4	3	3	1	3	2	2	2	2	1	1	4-10
Alkilowane cyklopentany	3	3	1	2	4	1	5	1	1	2	1	1	3	3	1	5	3-8
Kopolimery polimetakrylany/PAO	2	2	2	2	3	1	4/5	2	2	1	1	1	1	2	1	4/5	5-10
Oleje rzepakowe	2	3	3	5	4	3	5	5	1	4	4	1	3	1	1	1	2-3

Ocena: 1 – doskonała, 2 – bardzo dobra, 3 – dobra, 4 – przeciętna, 5 – zła

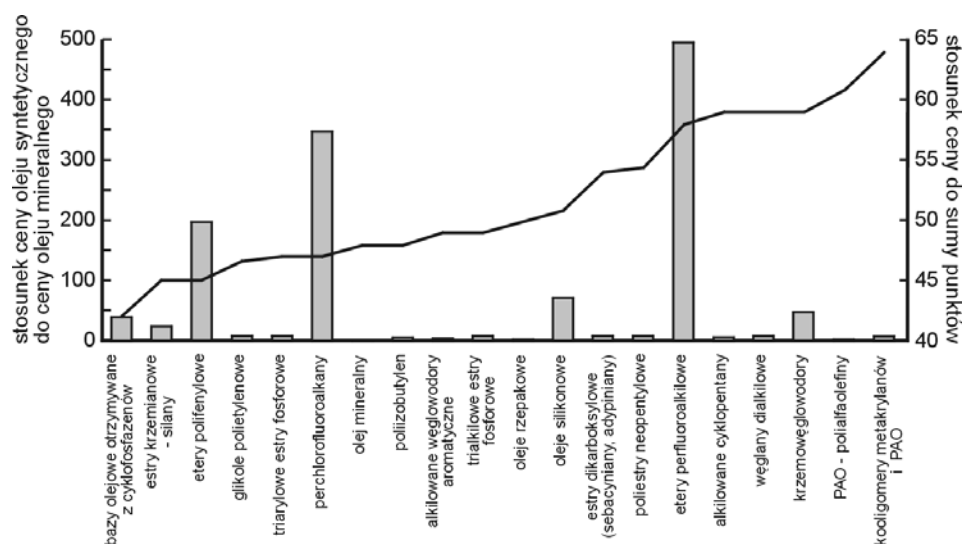
Tabela 11

Zastosowania poszczególnych grup baz syntetycznych

Rodzaj bazy	Diestry	Estry polioliowe	Estry kompleksowe	Poliakilenoglikole	Estry fosforanowe	Estry krzemianowe	Silikony	Chlorowosilikony	Fluoroestry i fluoroetery	Estry polifenylowe	Syntetyczne węglowodory	Chlorcowane węglowodory
Oleje do turbinowych silników odrzutowych	+	+	+							+	+	+
Oleje do silników turbośmigłowych	+	+	+								+	
Oleje do tłokowych silników spalinowych	+	+	+	+							+	
Oleje przekładniowe		+	+	+						+	+	+
Oleje kompresorowe	+	+	+	+	+	+	+				+	
Oleje przyrządowe	+	+	+	+	+		+	+	+		+	
Przenośniki mocy				+		+	+		+	+	+	
Ciecze hydrauliczne dla lotnictwa	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	
Ciecze hydrauliczne niepalne lub trudnopalne				+				+	+			+
Oleje do obróbki metali											+	
Oleje technologiczne				+					+	+	+	
Przenośniki ciepła				+		+	+					
Ciecze do hamulców hydraulicznych				+		+	+					+
Oleje elektroizolacyjne				+			+		+		+	
Dodatki do innych baz	+		+	+	+		+					+
Bazy smarów plastycznych	+	+	+	+	+		+	+		+	+	

Rysunek 73 przedstawia biodegradowalność oleju mineralnego i niektórych olejów syntetycznych. Najłatwiej degradacji biologicznej w środowisku ulegają oleje roślinne i estry, najtrudniej – polietera, PAO i olej biały. W tabeli 10 zestawiono właściwości fizykochemiczne i tribologiczne, toksyczność i biodegradowalność olejów syntetycznych oceniane w skali 1÷5. W tabeli 11 podane są zastosowania olejów syntetycznych.

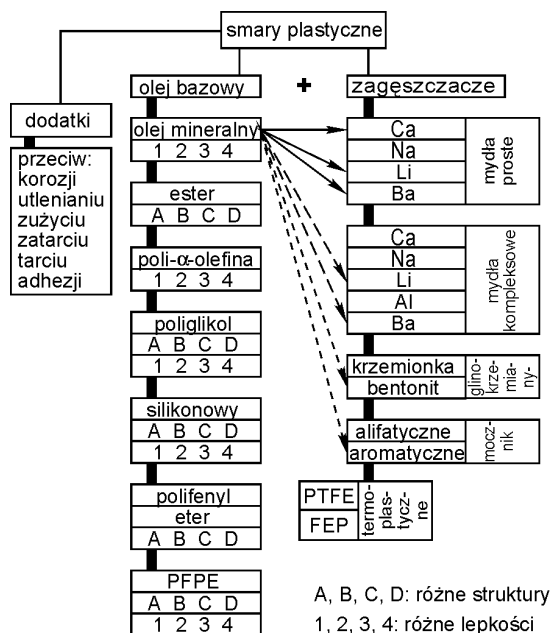
Rysunek 74 obrazuje, w formie słupków, stosunek ceny oleju syntetycznego do ceny oleju mineralnego. Na rysunku tym również przedstawiony jest stosunek ceny do sumy punktów dla poszczególnych olejów syntetycznych przedstawionych w tabeli 10.



Rys. 74. Relacja cen oleju syntetycznego do oleju mineralnego (słupki) i ceny do sumy punktów z tabeli 10 (linia ciągła) [99]

6.3.2. Smary plastyczne

Smary plastyczne są środkami smarowymi otrzymywanymi przez zagęszczenie olejów smarowych do stałej lub półstałej konsystencji za pomocą tzw. zagęszczaczy. Jest to układ koloidalny z fazą rozpraszającą (olej) i fazą rozproszoną (cząsteczki mydeł i innych zagęszczaczy). Najczęściej stosowanymi zagęszczaczami są mydła metali. Smary plastyczne zawierają również dodatki uszlachetniające. Smary plastyczne są więc kombinacją olejów bazowych, zagęszczaczy i dodatków, które przedstawione są na rys. 75.



Rys. 75. Schemat składu smarów plastycznych [100]

PTFE – politetrafluoroetylen, FEP – fluorowany kopolimer etylenowopropylenowy

Smary plastyczne spełniają podobną rolę jak oleje smarowe. Niejednokrotnie jednak specjalne warunki pracy węzłów tarcia przemawiają za ich stosowaniem zamiast mineralnych olejów smarowych. Wymienione niżej siedem właściwości smarów plastycznych przemawia za ich przewagą nad olejami smarowymi. Są to:

- płynność po przyłożeniu pewnej siły; stąd utrzymują się lepiej na niepoziomych powierzchniach tarcia, nie wyciekają pod wpływem działania siły ciężkości i odśrodkowej oraz pod wpływem ciśnienia;
- niższe opory tarcia;
- lepsze przyleganie do powierzchni tarcia;
- lepsza charakterystyka lepkościowo-temperaturowa;
- szerszy zakres stosowania, zwłaszcza przy działaniu zmiennych prędkości;
- większa odporność na wodę i korozję;
- lepsze uszczelnienie węzłów tarcia przed wilgocią, agresywnymi gazami i zanieczyszczeniami mechanicznymi.

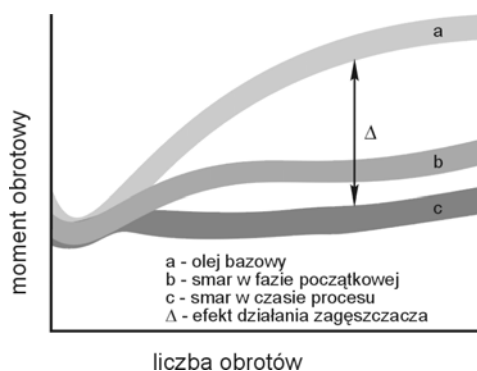
W porównaniu do olejów smarowych mają jednak kilka wad. Gorzej odprowadzają ciepło z węzła tarcia, trudniejszy jest proces smarowania oraz mają niższą stabilność chemiczną w przypadku smarów z zagęszczaczami mydlanymi.

Cechami fizycznymi odróżniającymi smary plastyczne od olejów smarowych są:

- płynięcie dopiero przy przyłożeniu naprężeń ścinających przewyższających granicę płynności;
- nietypowe tarcie wewnętrzne (tzw. lepkość strukturalna) smaru przejawiające się tym, że po przekroczeniu granicy płynności lepkość smaru zmniejsza się ze wzrostem gradientu ścinającego; inaczej: lepkość olejów smarowych jest mniej zależna od gradientu ścinającego, natomiast lepkość smarów plastycznych (lepkość strukturalna) jest mniej zależna od temperatury i od warunków płynięcia;
- zdolność smarów do zmniejszenia plastyczności pod działaniem sił mechanicznych i do powtórzenia jej uzyskiwania w stanie spoczynku; zdolność ta nazywana jest tiksotropią smaru.

Wymienione fizyczne cechy odróżniające smary plastyczne od olejów smarowych nazywane są inaczej własnościami strukturalno-mechanicznymi. Własności te opisują zachowanie się smarów pod wpływem sił mechanicznych. W olejach smarowych płynność charakteryzuje się poprzez pomiar lepkości. W smarach plastycznych natomiast płynności nie określa się za pomocą lepkości, gdyż smary stanowią złożone układy dyspersyjne, charakteryzujące się specyficzną strukturą, która zmienia się pod wpływem warunków zewnętrznych, np. sił mechanicznych.

Tarcie wewnętrzne smarów plastycznych (lepkość strukturalna) zależy od struktury smaru, z kolei zaś struktura zależy od lepkości ciekłego składnika smaru oraz rodzaju i ilości składnika zagęszczającego. Własności tiksotropowe smarów plastycznych określają odporność smarów na działanie sił mechanicznych w węzłach tarcia. Tiksotropią odznaczają się wszystkie smary plastyczne. Szybkość regeneracji struktury i odzyskania własności jest zależna od charakteru fazy stałej w smarze, ilości tej fazy, lepkości ciekłego składnika smaru oraz obecności w smarze substancji powierzchniowo czynnych. Różnica w zachowaniu smarów plastycznych w porównaniu do olejów smarowych przedstawiona jest na rys. 76 [100].

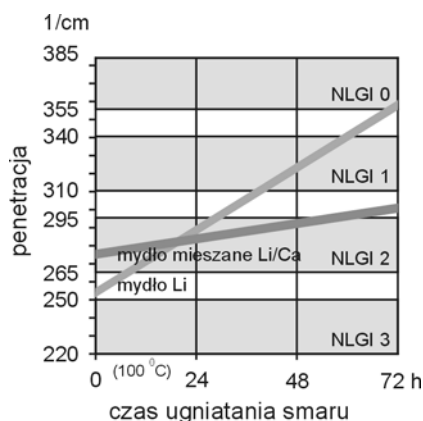


Rys. 76. Porównanie zależności momentu obrotowego od liczby obrotów dla oleju bazowego i smaru plastycznego [100]

Dla oleju moment obrotowy zdecydowanie rośnie ze wzrostem liczby obrotów, natomiast dla smarów plastycznych jego wzrost jest nieznaczny. Przyszłościowe smary plastyczne to smary kompleksowe, smary zagęszczane uretanami i solami pewnych amidów kwasu węglowego. Smary kompleksowe np. litowo-wapniowe lepiej zabezpieczają przed korozją i są bardziej odporne na ścinanie, penetracja takiego smaru jest bardziej stabilna w czasie pracy smarowanego wężła tarcia (rys. 77) [100].

Również smary sodowo-glinowe mają dużo zalet w porównaniu do smarów zagęszczanych pojedynczymi mydlami. Smary uretanowe w porównaniu z konwencjonalnymi smarami mydlanymi charakteryzują się:

- wysoką temperaturą kroplenia;
- doskonałą stabilnością oksydacyjną;
- doskonałą stabilnością na ścinanie, nawet w wyższych temperaturach i w obecności wody;
- doskonałą adhezją do smarowanej powierzchni i zabezpieczeniem przed wyciekaniem;
- doskonałymi własnościami przeciwwzrostowymi i doskonałą odpornością na korozję frettingową.



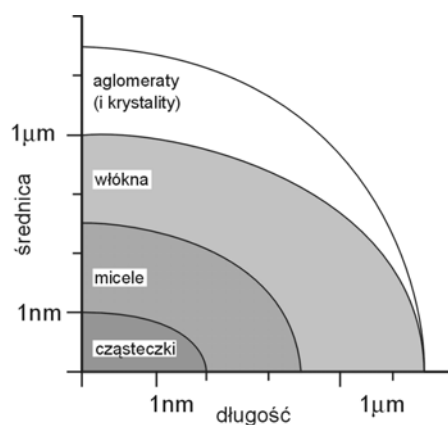
Rys. 77. Zmiany penetracji smaru plastycznego litowego i kompleksowego litowo-wapniowego w czasie jego pracy [100]

Ponad 65% światowej produkcji wszystkich smarów plastycznych stanowią smary litowe, głównie kompleksowe (sprzedawane od roku 1962), w których jako zagęszczacze stosowane są mydła litowe kwasu 12-hydroksystearynowego i kwasów dizasadowych. Kwasy dizasadowe jako czynniki kompleksujące to głównie kwasy organiczne: kwas azelainowy i sebacynowy lub kwas nieorganiczny – borowy. Poprawę właściwości eksploatacyjnych smarów plastycznych uzyskuje się przez doskonalenie metod ich produkcji, stosowanie syntetycznych baz olejowych, nowych składników kompleksujących i dodatków; np. zastoso-

wanie soli bizmutowych kwasów organicznych zwiększa ich odporność na wodę (odporność na wymywanie mydeł litowych ze smaru plastycznego). Od połowy lat osiemdziesiątych XX w. rośnie produkcja smarów plastycznych kompleksowych sulfonianów wapniowych. Są to smary doskonale pracujące w różnych maszynach przy podwyższonych temperaturach, w obecności wody i przy wysokich i gwałtownych wzrostach obciążeń [101]. Smary te znajdują coraz szersze zastosowanie w przemyśle spożywczym.

Produkcja smarów plastycznych użytecznych w urządzeniach pracujących w niskich temperaturach zapewniających niskie zużycie, zapobiegających zacieraniu nastroczała duże trudności. Rozwiązano ten problem przez dobór zagęszczaczy i olejów bazowych. Obecnie stosowane są zagęszczacze typu mydła kompleksowe (glinowe i sulfoniany wapniowe) lub niemydlane – polimocznikowe [102]. Z olejów bazowych stosowane są oleje mineralne naftenowe i oleje syntetyczne typu polialfaolefiny i estrowe.

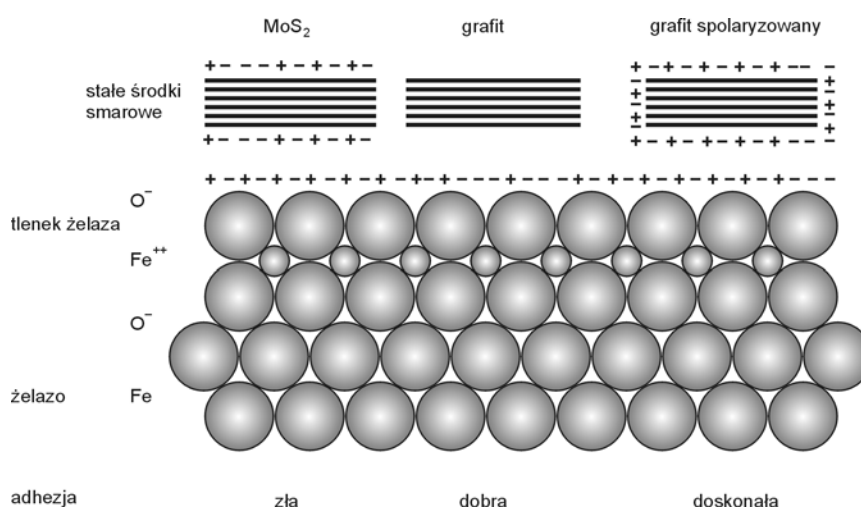
Cząsteczki oleju, dodatków i mydła mają średnicę od 0,1 do 1 nm i długość w zakresie $1 \div 10$ nm. Średnice i długości włókien mydeł w smarach plastycznych są odpowiednio w zakresach $0,1\text{--}1\ \mu\text{m}$ i $0,1\text{--}50\ \mu\text{m}$, aglomeraty mydeł mają średnice ok. $50\ \mu\text{m}$. W mikroprzestrzeni smaru plastycznego są obecne cząsteczki organiczne, micelle, krystaliny, włókna i aglomeraty o wymiarach przedstawionych na rys. 78. Podczas ścinania smary tworzą mniejsze aglomeraty. Często do smarów plastycznych w celu ich uszlachetniania, jak również zagęszczania dodawane są smary stałe. Najczęściej stosowane są grafit i disulfid molibdenu.



Rys. 78. Wymiary składników smarów plastycznych [100]

Ostatnio [103, 104] uzyskano znaczną poprawę tych właściwości przez modyfikowanie grafitu. Stosowany jest grafit zwany „expanded”, który w wyniku działania na niego utleniaczami, ma zmienione właściwości strukturalne. Zwiększona zostaje wtedy powierzchnia właściwa grafitu, a warstwowa

struktura grafitu ulega częściowemu „rozluźnieniu”. Drugim sposobem poprawy właściwości eksploatacyjnych grafitu (głównie przez obniżenie współczynnika tarcia) jest zwiększenie polarności jego powierzchni, dzięki czemu uzyskuje się znaczne zwiększenie adhezji cząstek grafitu do powierzchni tarcia (obrazuje to rys. 79 [104]). Pogarszają się jednak właściwości przeciwzatarciowe smaru plastycznego.



Rys. 79. Porównanie adhezji stałych środków smarowych na powierzchni tlenku żelaza [104]

Odmianą węgla o dużych potencjalnych możliwościach zastosowań są fullereny, które mogą działać jak mikroskopijne kule łożyskowe. Trwają poszukiwania innych stałych, białych środków smarowych, użytecznych w komponowaniu smarów plastycznych. Szersze zastosowanie znalazł politetrafluoroetylen, natomiast fluorowany grafit i trifluorek ceru nie spełniły wymagań eksploatacyjnych stawianych smarom plastycznym. Dobre wyniki są osiągnięte dla mieszanin wodorotlenków, fosforanów i siarczków metali ziem alkalicznych i organicznych związków heterocyklicznych o charakterze soli, zawierających wiązanie C–N. Prawdopodobnie związki te oraz mikroskopowe sity molekularne i mikrosfery zawierające olej bazowy i dodatki będą w przyszłości szerzej stosowane do otrzymywania smarów plastycznych.

W przyszłości wykorzystanie smarów plastycznych może być ograniczone przez stosowanie na powierzchniach tarcia nakładanych warstw zawierających stałe środki smarowe albo inne chemicznie i fizycznie nanoszone powłoki. Pewnego rodzaju stałymi środkami stałymi, które w przyszłości będą szerzej stosowane w/lub jako smary plastyczne, są magnetyczne i elektrolepkie ciecze oraz ciekłe kryształy. Magnetyczne ciecze albo ferrociecze są zawiesinami cząsteczek ferrytowych o rozmiarach poniżej 10 nm, które reagują na pole

magnetyczne; znajdują one zastosowanie w szybkoobrotowych urządzeniach pracujących w kosmosie i przemyśle akustycznym. Elektrolepkie zawiesiny silikażeli i silikatów w olejach silikonowych pozwalają osiągnąć żądaną lepkość po przyłożeniu pola elektrycznego. Mogą być one stosowane do zaworów hydraulicznych i hamulców. Ciekłe kryształy pod wpływem temperatury lub ciśnienia zmieniają się z niskolepkiej fazy nemetycznej do fazy smektycznej o dużej lepkości z potencjalnym zastosowaniem do hydraulicznych zaworów i hamulców.

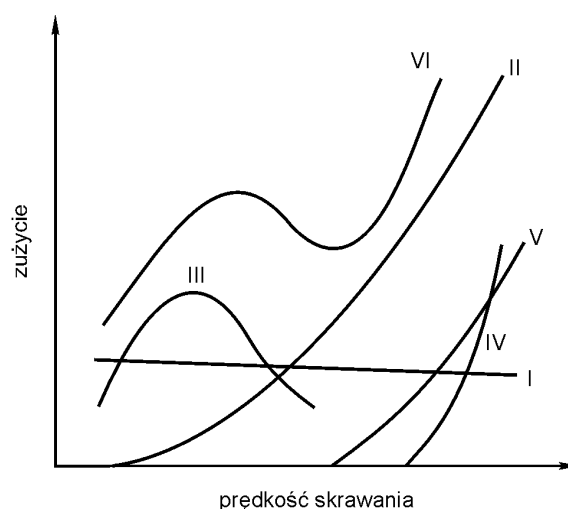
Tribochemia procesu smarowania z udziałem smarów plastycznych jest bardzo mało poznana. Duże ilości zagęszczacza (do ok. 20%) zmieniają warunki pracy smaru w porównaniu do ciekłych środków smarowych. Mydła jako substancje z grupą polarną, rozproszone w oleju o niższej polarności, mogą tworzyć warstwę graniczną w wyniku ich adsorpcji na powierzchni. Adsorpcja fizyczna ani chemisorpcja zagęszczaczy na powierzchniach ciał stałych i tarcia nie były badane; prawdopodobnie zachodzi adsorpcja całych micel mydła czy aglomeratów innych zagęszczaczy smarów plastycznych. Smary plastyczne zawierają również dodatki uszlachetniające, których działanie w procesie tarcia, ze względu na obecność w roztworze zagęszczaczy (koloidów), może przebiegać zupełnie inaczej niż w ciekłych olejach. Można przypuszczać, że występuje pomiędzy nimi a koloidami konkurencja w procesie adsorpcji do powierzchni tarcia, zachodzą adsorpcje dodatków na cząsteczkach zagęszczacza i inne procesy fizykochemiczne, o których jeszcze niewiele wiemy.

6.3.3. Ciecze chłodząco-smarujące

Ciecze chłodząco-smarujące są stosowane w większości operacji mechanicznej obróbki metali, głównie skrawania, szlifowania, formowania plastycznego i walcowania oraz do niektórych układów hydraulicznych, np. w górnictwie. W procesach mechanicznych tego typu, na styku metalu obrabianego i narzędzia, wyzwalają się, jak wiadomo, duże ilości ciepła. Zadaniem cieczy chłodząco-smarujących jest odprowadzenie ciepła wywiązującego się w czasie obróbki, zmniejszenie: oporów tarcia, zużycia narzędzi, deformacji obrabianego metalu i zwiększenie zwilżalności produktów zużycia. Oprócz tych zadań powinny one zabezpieczać obrabiane powierzchnie przed korozją w okresie międzyoperacyjnym, odprowadzać produkty zużycia i zmywać obrabiane powierzchnie.

Zużywanie narzędzi stosowanych do obróbki jest wynikiem mechanicznego ścierania, odrywania przyspawań, adhezji, dyfuzji, utleniania oraz w mniejszym stopniu – plastycznego odkształcania narzędzi. Przy małych prędkościach i niskiej temperaturze w strefie obróbki o zużyciu decyduje głównie adhezja. Przy obróbkach przebiegających z dużymi prędkościami, a więc i ze znacznie wyższą temperaturą w strefie obróbki, zjawisko adhezji przestaje odgrywać decydującą rolę w zużyciu narzędzi i ustępuje miejsca zjawisku dyfuzji

i utlenienia oraz zużyciu chemicznemu wynikającemu z reakcji chemicznych i tribochemicznych komponentów zawartych w stosowanych cieczach chłodząco-smarujących z powierzchnią narzędzi. Wymienione zjawiska decydujące o procesie zużywania się narzędzi stosowanych w obróbce skrawaniem, a tym samym o jakości powierzchni obrobionych elementów, przedstawiono graficznie na rys. 80 [105].



Rys. 80. Zależność zużycia narzędzi od prędkości skrawania (wg Viereggea): I – odkształcenia plastyczne ostrza, II – ścieranie mechaniczne, III – zużycie adhezyjne, IV – zużycie dyfuzyjne, V – zużycie utleniające, VI – sumaryczne zużycie ostrza [105]

Ze względu na ilość podstawowego składnika występującego w danej kompozycji cieczy chłodząco-smarujące dzielą się na:

- olejowe – głównym składnikiem tej grupy cieczy są oleje mineralne, roślinne lub syntetyczne. Oleje te, w zależności od przeznaczenia, zawierają zazwyczaj jeszcze dodatki uszlachetniające, jak np. dodatki przeciwzatarciowe, dodatki przeciwpienne, antykorozyjne, biobójcze i inne. Charakteryzują się one dobrymi właściwościami smarnościami, lecz małą pojemnością i małą przewodnością cieplną. Najczęściej stosowane są przy małych prędkościach obróbki i niskich temperaturach w strefie skrawania;

- emulsyjne – najczęściej typu O/W (emulsja oleju w wodzie); znacznie lepiej niż olejowe odprowadzają ciepło ze strefy obróbki, lecz posiadają gorsze właściwości smarne. Dodatki uszlachetniające (smarnościowe, antykorozyjne, biobójcze, stabilizujące, emulgujące) mogą znajdować się zarówno w fazie olejowej, jak i wodnej. Ten typ chłodziw jest najszerzej stosowany w praktyce;

- wodne (wodorozcieńczalne) – głównym składnikiem jest woda, w której rozpuszczone są różnego rodzaju organiczne i nieorganiczne związki chemiczne,

spełniające funkcję dodatków smarowościowych, zwilżających, antykorozyjnych, myjących itp. Woda ma bardzo dobre właściwości chłodzące, ale bardzo słabe właściwości smarne.

6.3.3.1. Woda

Woda odgrywa dużą rolę w smarowaniu w procesach obróbki metali, jest stosowana również w smarowaniu powierzchni ceramicznych. W czasie smarowania para wodna obecna w otaczającym powietrzu absorbuje się w olejach. Jako produkty spalania paliwa występuje także w oleju silnikowym. Woda wywiera poważny wpływ na przebieg reakcji tribochemicznych i dlatego w tym miejscu omówione zostaną niektóre jej właściwości fizykochemiczne.

Woda jest pospolicie stosowanym rozpuszczalnikiem w wielu różnorodnych reakcjach chemicznych; jest bowiem rozpuszczalnikiem o anormalnych własnościach fizykochemicznych. Temperatura topnienia (T_t) i wrzenia (T_w) wody zdecydowanie różni się od analogicznych parametrów innych wodorków VI grupy układu pierwiastków. Gdyby z prostej ekstrapolacji temperatury jako funkcji masy cząsteczkowej związków typu H_2X wyznaczyć parametry charakteryzujące wodę, to powinny one wynosić: $T_t = 173$ K i $T_w = 193$ K. Równie ciekawe wyniki dla wody dałby taki sam wykres, gdyby ekstrapolować ciepło parowania, gęstość, przewodnictwo itp.

Bardzo duży zakres temperatur, w których woda występuje jako ciecz, jest wskazówką, że w ciekłej wodzie działają siły dalekiego zasięgu. Potwierdza to utajone ciepło topnienia, bardzo małe, stanowiące zaledwie 15% utajonego ciepła parowania, i sugeruje, że ciekła woda zachowuje wiele z uporządkowania istniejącego w stanie stałym, oraz że to uporządkowanie ulega zniszczeniu dopiero w temperaturze wrzenia. Prawdopodobnie najbardziej charakterystyczną właściwością ciekłej wody jest jej wysoka pojemność cieplna, która maleje do połowy swej wartości przy zamrażaniu lub parowaniu. Monowarstwa wody ma temperaturę krzepnięcia -20 °C.

Wszystkie te cechy wynikają z jedynej w swoim rodzaju geometrii cząsteczki wody i jej zdolności do uczestniczenia w trójwymiarowych strukturach stabilizowanych przez słabe oddziaływania. Każdą ciecz można rozważać jako zaburzone ciało stałe, w którym stopień uporządkowania atomów lub cząsteczek zmalał podczas topnienia. Występuje w tym stanie pewien ruch cząsteczek i w znacznym stopniu ruch ten odgrywa dużą rolę, choć jest hamowany przez bliskość innych cząsteczek. Przemiana ciało stałe – ciecz charakteryzuje się nieciągłością wielu właściwości fizycznych, takich jak: gęstość, energia wewnętrzna, ciepło właściwe, współczynnik załamania światła i przenikalność elektryczna.

O rozkładzie cząsteczek w płynie decyduje energia oddziaływania między nimi. Z kolei natura oddziaływania silnie zależy od geometrii cząsteczki i od

rozkładu ładunku. Badania spektroskopowe IR i krystalograficzne lodu pozwoliły wyznaczyć długość wiązań O–H równą 0,6 nm i kąt równy 104° z usytuowaniem pary elektronowej na atomie tlenu.

Taka forma sprzyja tworzeniu struktury tetraedrycznej z centrum zajęтым przez atom tlenu. W myśl tej interpretacji, w wierzchołkach o ładunkach dodatnich znajdują się atomy wodoru, a dwa orbitale wolnych par elektronowych są skierowane do dwu pozostałych wierzchołków. Łatwo jest zobaczyć, że gdy dwóm takim cząsteczkom pozwolimy zbliżyć się do siebie, wówczas w wyniku oddziaływań elektrostatycznych między ładunkami ich wzajemne oddziaływanie nabierze cech tego, co jest znane jako wiązanie wodorowe.

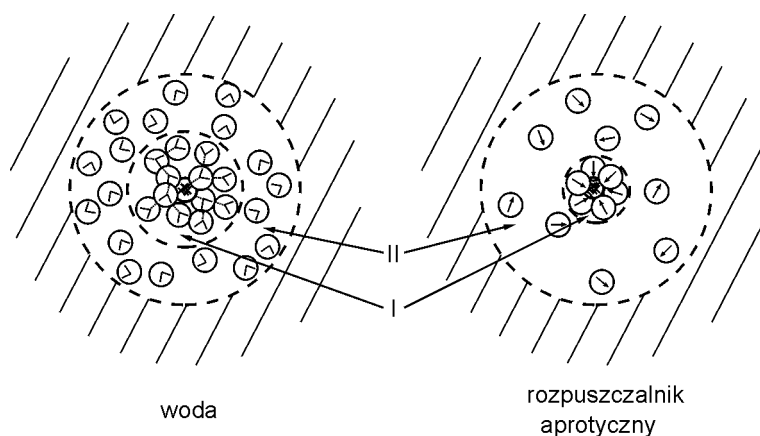
Oddziaływania elektrostatyczne Coulombe'a mają miejsce pomiędzy biegunami dodatnimi, usytuowanymi przy atomach wodoru, a ujemnym biegunem wokół atomu tlenu sąsiedniej cząsteczki, powodując w ten sposób otoczenie tetraedru wody sąsiednimi tetraedrami. Stwierdzono też, że atom wodoru jest w ciągu połowy czasu trwania tetraedru o jednej strukturze w wiązaniu wodorowym z „własnym”, a w połowie czasu z sąsiednim atomem tlenu.

Wynika stąd, że powstanie mostków wodorowych typu $O^1 \dots H - O^2$ lub $O^1 - H \dots O^2$ powoduje, że mamy do czynienia z kohezją międzycząsteczkową i asocjacją na skutek oddziaływania sił van der Waalsa. W strukturze trydymitowej lodu wiązania wodorowe są przeważnie liniowe. W stanie ciekłym mamy do czynienia raczej ze strukturą „bananową”, nieniosącą za sobą struktury trydymitu.

Aby uzyskać pełny opis cieczy, musimy jeszcze poznać dynamiczne właściwości cząsteczek w stanie skondensowanym. Obejmują one zarówno dynamikę wewnętrzną, jak i zjawiska związane z transportem, takie jak samodyfuzja i lepkość. Właściwości dynamiczne wody tłumaczą inną anomalie wiążącą się z zależnością lepkości od ciśnienia i temperatury. Teoria lepkiego przepływu oparta jest na modelu, w którym w cieczy istnieją dziury, gdzie cząsteczki mogą dyfundować. Tak więc zakłada się, że w objętości cieczy istnieje pewna ilość wolnego miejsca (niezajętego przez cząsteczki) i że transport w skali cząsteczkowej może następować tylko przez wykorzystanie tej wolnej objętości. Należałoby się spodziewać, że wzrost ciśnienia utrudni proces dyfuzji, gdyż musi zmniejszyć dostępną wolną objętość. Tak więc lepkość większości płynów wzrasta szybko ze wzrostem ciśnienia, lecz zależność lepkości wody od ciśnienia jest inna. W niskich temperaturach i przy niskich ciśnieniach $\frac{\partial \eta}{\partial P}$ jest ujemne; przechodząc ostro przez zero, i staje się coraz

bardziej dodatnie ze wzrostem ciśnienia. Powyżej $33,5^\circ\text{C}$ następuje zmiana i izotermy lepkości wykazują dla wszystkich ciśnień nachylenie dodatnie. Jest jasne, iż ujemny współczynnik ciśnieniowy wynika z tego, że każda cząsteczka wody jest powiązana wiązaniami wodorowymi z czterema innymi, co określa większość właściwości fizycznych wody.

Pod wpływem rozpuszczanych w wodzie cząsteczek substancji następuje burzenie struktury wody. Formalnie właściwości roztworu można interpretować, uwzględniając w całkowitej energii potencjalnej trzy udziały: oddziaływania rozpuszczalnik – rozpuszczalnik, rozpuszczalnik – substancja rozpuszczona i substancja rozpuszczona – substancja rozpuszczona. W roztworze rozcieńczonym mierzone właściwości są zdominowane przez właściwości rozpuszczalnika, co utrudnia doświadczalne badanie solwatacji i oddziaływań substancja rozpuszczona – substancja rozpuszczona. W przypadku roztworów elektrolitów sytuacja komplikuje się jeszcze bardziej w wyniku tego, że substancja rozpuszczona składa się z co najmniej dwóch indywidualów. Zróżnicowane są oddziaływania substancja rozpuszczona – woda (hydratacja) jonów o różnych rozmiarach. Jony o małych rozmiarach i dużej gęstości ładunku lokalnego wywołują różniące się oddziaływania pomiędzy cząsteczkami wody z najbliższego otoczenia i w głębi roztworu. Po rozbiciu tetraedru trydymicznego mobilne cząsteczki wody koncentrują się wokół małego kationu, tworząc sferę cząsteczek skierowanych atomami tlenu ku kationowi. Z reguły jest to sześć cząsteczek tworzących pierwszą (twardą) sferę hydratacyjną. Druga warstwa cząsteczek („miękka sfera”) to niejako wyindukowana warstwa dipoli o uporządkowanym charakterze. Porządkowanie to narzucają siły i oddziaływania natury elektrostatycznej (rys. 81).



Rys. 81. Twarda (I) i miękka (II) sfera hydratacyjna wokół kationu hydratowanego wodą i solwatowanego rozpuszczalnikiem aprotycznym [106]

Kation o dużych rozmiarach powoduje słabszą orientację cząsteczek twardej sfery hydratacyjnej. Tym samym w mniejszym stopniu niszczy strukturę wody niż mały kation. W odróżnieniu od struktury przedstawionej na rys. 81, przekątna wiązania H–O–H nie pokrywa się z kierunkiem ku centrum hydratowanego kationu. Taka struktura twardej sfery hydratacyjnej powoduje również zdeformowanie drugiej – miękkiej – sfery hydratacyjnej.

Analogicznie można rozpatrywać hydratację anionów. Ujemny ładunek jonu oddziałuje z dodatnim biegunem dipoli i mobilnych cząsteczek wody. Jest to oddziaływanie nieco słabsze niż w przypadku kationu, ale wywołuje równocześnie zdecydowanie silniejsze niszczenie struktury wody. Jeśli w wodzie znajduje się cząsteczka niepolarna, to lokuje się ona w strukturze wody otoczona równo jej cząsteczkami. Tworzą się wiązania hydrofobowe, zjawisko to nazywa się hydratacją hydrofobową. W ciekłej wodzie istnieją znaczne puste przestrzenie spowodowane jej koordynacją tetraedryczną. Wprowadzenie substancji rozpuszczonej wymaga tylko nieznacznej reorganizacji tej wolnej przestrzeni, aby utworzyć wnęki zdolne pomieścić cząsteczki niepolarniej substancji rozpuszczonej.

Obserwowane właściwości wodnych roztworów związków o cząsteczkach hydrofobowych wynikają z próby odrzucenia cząstki substancji rozpuszczonej przez rozpuszczalnik. W przeciwieństwie do tego, właściwości wodnych roztworów związków silnie polarnych są zdominowane przez wiązania wodorowe między cząsteczkami wody i cząsteczkami substancji rozpuszczonej. W tym kontekście często można natknąć się na wzmianki o wodzie „związanej” i o „silnych” wiązaniach wodorowych substancja rozpuszczona – woda. Silne wiązania wodorowe między wodą a inną cząsteczką polarną, np. cukrem, są nie do pomyślenia i różnice siły wiązań $O-H\cdots O$ w wodzie i w roztworze cukru są bardzo niewielkie.

Widzieliśmy, że wprowadzenie indywiduów substancji rozpuszczonej zmienia występujące tam siły i ich ukierunkowanie. Nie jest wobec tego niczym zaskakującym, że szybkość reakcji i mechanizmy w środowiskach wodnych są czułe na takie wpływy, które są szczególnie wyraźne w mieszanych rozpuszczalnikach z udziałem wody.

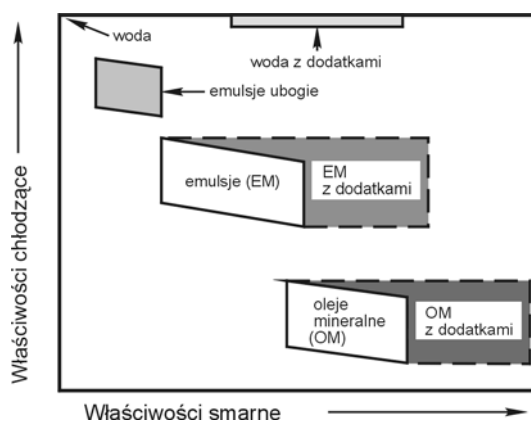
Jak już wspomniano kilkakrotnie, opisanie roli wody w procesach fizykochemicznych i biochemicznych na poziomie cząsteczkowym jest trudne lub niemożliwe i zazwyczaj odwołujemy się do interpretacji obserwowanych zjawisk za pomocą jakiejś wielkości makroskopowej, jak lepkość lub przenikalność elektryczna. To samo dotyczy wpływów rozpuszczalnika na szybkość reakcji. Niewiele to jednak pomaga, gdy trzeba wyjaśnić szczegółowo jakiś mechanizm reakcji. W rzeczywistości wpływy rozpuszczalnika wynikają z jego udziału w sekwencji reakcji, np. w roli donora – akceptora protonu. Kiedy indziej rola rozpuszczalnika w sekwencji reakcji może polegać na udziale w mechanizmach utleniania–redukcji, które dostarczają elektronów potrzebnych w jednym z następujących etapów sekwencji. Zarówno dysocjacja kwasowo-zasadowa wody, jak i jej potencjał redoks są wyraźnie wrażliwe na obecność innego rozpuszczalnika i prawdopodobnie właśnie ta wrażliwość jest przyczyną znacznych efektów rozpuszczalnika obserwowanych doświadczalnie.

Więcej szczegółowych informacji o właściwościach fizykochemicznych wody znajduje się w podręcznikach Scholla [106] i Franka [107].

6.3.3.2. Emulsje

Emulsje są podatne na zarażenie bakteriami, czego nie można całkowicie wyeliminować. Bakterie rozkładają emulsję, obniża się wtedy pH i prowadzi to w końcu do korozji. Stąd poszukiwania cieczy syntetycznych. Wyróżniającą ich cechą jest szeroki zakres stosowania przy różnych procesach obróbki metali, tzn. że kilka konwencjonalnych cieczy obróbkowych można zastąpić jedną cieczą syntetyczną lub półsyntetyczną. Przeważnie ciecze półsyntetyczne zawierają również dodatki EP, co pozwala stosować je do obróbki metali w ostrzejszych warunkach eksploatacyjnych. Prowadzono i prowadzi się wiele badań nad syntetycznymi cieczeniami, jednak jak dotąd nie uzyskano cieczy uniwersalnej.

Właściwości chłodzące i smarujące cieczy chłodząco-smarujących zależnie od ich rodzaju są różnicowane, jak widać na rys. 82 [108].



Rys. 82. Właściwości smarujące i chłodzące cieczy do obróbki metali [108]

Producenci cieczy obróbkowych uważają, że dla toczenia, frezowania i wiercenia skuteczność działania cieczy syntetycznych jest taka sama lub przewyższa oleje ogólnego stosowania, ale nie jest wyższa od emulsji z dodatkiem EP, podczas gdy półsyntetyczne mogą być lepsze niż emulsje z dodatkami EP. Syntetyczne i półsyntetyczne ciecze obróbkowe są skuteczne dla większości zastosowań, do których używana jest ciecz olejowa, z wyjątkiem obróbki przeciąganiem, wiercenia głębokiego i rozwiercania.

Ciecze syntetyczne i półsyntetyczne zawierają bardzo niskie stężenia dodatków; zaletami cieczy syntetycznych są:

- wydłużenie czasu pracy cieczy w porównaniu do emulsji;
- brak przykrego zapachu, chociaż czasem przy zmieszaniu z olejem z maszyny i następnym zarażeniu bakteriami przykry zapach może wystąpić;
- polepszenie warunków pracy przez lepszą widoczność miejsca pracy, czystość maszyny i powierzchni pracy oraz brak zapachu olejowego;

- wzrost bezpieczeństwa pracy, niepalność;
- niewrażliwość na twardość wody;
- mniejsze zanieczyszczenie środowiska;
- poprawa wykonania obróbki i wydłużenie czasu pracy narzędzi;
- zmniejszenie strat chłodziwa w obróbce i również czystsze wióry.

Wady cieczy syntetycznych:

- nieskuteczne przenoszenie wiórów z przestrzeni obrabianej do filtra;
- niedostateczne smarowanie maszyn;
- usuwanie środka smarowego z ruchomych i smarowanych części maszyn;
- niedostateczne zabezpieczenie przed rdzą obrabianych części w czasie międzyoperacyjnym;
- usuwanie naturalnego tłuszczu ze skóry;
- niekorzystne działanie na farby i uszczelnienia;
- reagowanie niektórych składników z niemetalami, np. trójetanoloaminy z miedzią;
- korozyjność większości cieczy stosowanych do obróbki w stosunku do glinu;
- tendencja do tworzenia twardych nalotów na powierzchni maszyn, osprzętu rur i ściankach zbiorników, które także są dobrą pożywką dla bakterii.

6.3.4. Gazowe środki smarowe

Do gazowych środków smarowych zalicza się indywidualne substancje gazowe, mieszaniny gazów oraz pary niektórych związków organicznych. Gazowe środki smarowe obniżają tarcie i zużycie powierzchni w wyniku utworzenia hydrodynamicznej warstwy środka smarowego i częściej w praktyce granicznej warstwy reakcyjnej. Gazy mają bardzo niską gęstość i lepkość. Dla gazów występują te same rodzaje smarowania, jak dla oleju. W charakterze tego typu środka smarowego wykorzystać można powietrze, pary ciekłych produktów naftowych (np. nafty), łatwo reagujące gazowe siarko- oraz chlorowcopochodne (CCl_2F_2 , CBrF_3), organiczne fosforany i inne. Połączenia te adsorbują się i przeważnie reagują chemicznie z powierzchnią metalu, tworząc na niej w końcowym stadium warstewkę reakcyjną. Zaletą tego typu środków są niezwykle niskie współczynniki tarcia oraz prawie całkowity brak zanieczyszczeń w węzłach tarcia. Dodatkowym walorem gazowych środków smarowych jest możliwość ich zastosowania w skrajnie niskich lub w bardzo wysokich temperaturach pracy urządzeń, a także w warunkach znacznych ciśnień i intensywnego promieniowania jądrowego. W codziennych jednak zastosowaniach grupa gazowych środków smarowych jest wykorzystywana w minimalnym stopniu. Jest to związane z ogólną niedogodnością operacji

gazami lub parami, a szczególnie z koniecznością zapewnienia hermetyzacji węzła tarcia lub całej maszyny.

6.3.5. Stałe środki smarowe

Środki smarowe stałe, zwane też substancjami samosmarującymi, są związkami wykazującymi bardzo niskie współczynniki tarcia i/lub zużycie podczas tarcia ślizgowego w nieobecności smarowania ciekłego lub gazowego. Środki smarowe stałe, stosowane podobnie jak gazowe w niewielkim zakresie, są substancjami stałymi, które zwykle mają małe opory tarcia wewnętrznego.

Środki smarowe stałe są stosowane kiedy ciekłe środki smarowe nie spełniają wymagań eksploatacyjnych, stosowane są w bardzo szerokim zakresie temperatur (od -200 do $+1500$ °C), zarówno w wysokiej próżni i wysokich ciśnieniach, w urządzeniach nuklearnych, przy bardzo wysokich obciążeniach i w środowisku chemicznie aktywnym. Efektywność działania smarów stałych w zmniejszaniu tarcia i zużycia uzależniona jest bardzo silnie od ich siły adhezji z powierzchnią tarcia oraz adsorpcji tlenu i wody z powietrza i reakcji z powierzchnią tarcia. Siły adhezji pomiędzy powierzchnią smaru stałego a powierzchnią tarcia muszą być większe od sił wiązań wewnątrz cząsteczki smaru.

Smary stałe mogą być stosowane jako proszki i powłoki; proszki mogą być dyspergowane w olejach smarowych i smarach plastycznych.

Stałe środki smarowe dzielimy na:

- związki o strukturze warstwowej:
 - disulfidy (MoS_2 , WS_2 , TaS_2 , NbS_2 , VS_2 , ZrS_2 , TiS_2),
 - diselenki (MoSe_2 , WSe_2 , TaSe_2 , NbSe_2 , VSe_2 , ZrSe_2 , TiSe_2),
 - grafit,
 - azotek boru $(\text{BN})_x$,
 - fluorki, bromki, jodki (CaF_2 , MgF_2 , $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ – eutektyk, PbCl_2 , PdCl_2 , CdI_2);
- związki metali o niskiej twardości bez struktury warstwowej:
 - siarczki (PbS , CdS),
 - tlenki (PbO , MoO_3 , WO_3 , Sb_2O_3),
 - molibdenian ołowiu,
 - jodek srebra;
- miękkie metale, nieorganiczne materiały plastyczne:
 - Cu, Ag, Pt, Sn, Pb, Ga, In, Tl, Co, Ni, Cd,
 - krzemiany metali,
 - siarczki, fosforany, pirofosforany, wodorotlenki, tlenki, octany i węglany metali ziem alkalicznych i cynku,
 - tlenek boru,
 - szkło;

- organiczne ciała stałe:
 - poli(tetrafluoroetylen),
 - kopolimery etylenowo-propylenowe zawierające fluor,
 - „fluorek grafitu” (CF_x)_n.

Stale środki smarowe, nieorganiczne i organiczne dzieli się na miękkie metale i ich stopy, materiały ceramiczne i cermety, nieorganiczne miękkie substancje, polimery i kompozyty. Miękkie metale i ich stopy charakteryzują się szerokim zróżnicowaniem właściwości, w tym szczególnie mechanicznych. Kilka nieżelaznych metali tj. ind, tal, ołów cyna, kadm, bar i stopy cyny, ołowiu, miedzi oraz glinu są względnie miękkie i posiadają niską wytrzymałość na ścinanie, dobrą adhezję do podłoża.

Do nieorganicznych miękkich niemetali zalicza się disulfid molibdenu (MoS₂), grafit, talk i inne nieorganiczne sole posiadające zdolności smarowe spowodowane ich sieciową strukturą warstwową. Materiały te są stosowane w celu poprawienia smarowania przy względnie niskich obciążeniach, niskich prędkościach ślizgania i umiarkowanych temperaturach. Środki te są stosowane w ich stanie stałym, jak również w kombinacji z nośnikiem (oleje i smary plastyczne) lub środkami wiążącymi na powierzchniach tarcia. Czasem środki te są mieszane ze spiekanymi metalami i polimerami, aby uzyskać ich właściwości samosmarujące.

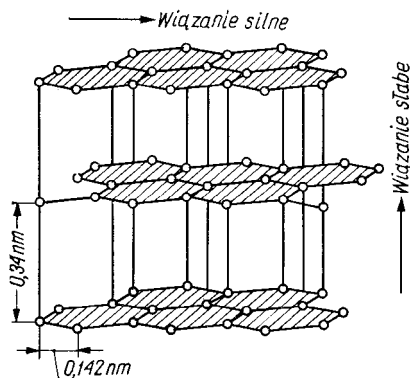
Najczęściej stosowanymi samosmarującymi ciałami stałymi są grafit, disulfid molibdenu i politetrafluoroetylen (PTFE) – stanowią one 3/4 wszystkich środków smarowych stałych. Stosowane są każdy oddzielnie lub razem w różnych kombinacjach. Każdy z nich ma jednak pewne ograniczenia.

6.3.5.1. Grafit

Grafit, stanowiący jedną z trzech form węgla, w przeciwieństwie do diamentu, który jest jednym z najtwardszych materiałów, jest względnie miękki i wykazuje doskonałe właściwości smarujące, znaczną łupliwość i wysoką odporność termiczną. Do celów smarowniczych stosuje się zarówno grafit pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego; właściwości ich są do siebie zbliżone. Natomiast pewne różnice występują we własnościach fizykochemicznych, a zwłaszcza gęstości, co jest spowodowane mikroporowatą strukturą grafitu pochodzenia syntetycznego.

Cechą charakterystyczną grafitu jest jego znaczna odporność chemiczna, ulega bowiem działaniu tylko nielicznych związków chemicznych, jak kwas azotowy, siarkowy i niektóre chlorowce. Wykazuje również znaczną odporność termiczną, co pozwala na jego stosowanie w temperaturze do 550 °C. Szybkość utleniania grafitu silnie wzrasta w obecności takich metali, jak potas, sód bądź miedź.

Właściwości smarujące grafitu wynikają z jego struktury wewnętrznej (rys. 83). Ma on budowę heksagonalną z wyraźną strukturą warstwową.



Rys. 83. Schemat budowy strukturalnej grafitu

Kryształy grafitu składają się z płaskich warstw, w których atomy węgla leżą w odległości od siebie równej $1,42 \text{ \AA}$ i związane są między sobą wiązaniami kowalencyjnymi. Natomiast odległość między atomami węgla leżącymi w sąsiadujących płaszczyznach wynosi $3,41 \text{ \AA}$. Siły van der Waalsa działające pomiędzy poszczególnymi warstwami są więc wielokrotnie mniejsze niż siły działające pomiędzy atomami węgla leżącymi w tej samej płaszczyźnie. Wynika stąd łatwość wzajemnego przesuwania się warstw względem siebie, a tym samym dobre własności smarowe grafitu. Właściwości smarujące grafitu są spowodowane również zdolnością do tworzenia silnych wiązań chemicznych z gazami, jak również z wodą. Para wodna i inne gazy z otoczenia są adsorbowane na krawędziach siatki krystalograficznej, co powoduje osłabienie wiązań pomiędzy płaszczyznami węglowymi i w konsekwencji łatwość ścinania i przenoszenia krystalicznych płaszczyzn na powierzchnię współpracujących par tarcowych.

Dodatkową zaletą grafitu jako środka smarowego jest jego zdolność do adsorpcji na powierzchniach metalicznych. Właściwość ta jest spowodowana zarówno działaniem sił elektrostatycznych, jak i sił van der Waalsa. Ponadto cząstki grafitu, po wprowadzeniu ich pomiędzy powierzchnie współpracujące, wypełniają mechanicznie nierówności tych powierzchni. W wyniku tego na powierzchniach współpracujących tworzy się silnie przylegająca warstwa o grubości $200 \div 1000 \text{ \mu m}$, zwana grafoidem, która zapobiega tarcia suchemu tych powierzchni. Warstwy grafoidowe są związane fizycznie z powierzchnią tarcia przez tlenki.

Warstewkę o takich własnościach można utworzyć przez wcieranie grafitu koloidalnego bądź przez dodatek grafitu do oleju lub smaru plastycznego. Przy tarcia granicznym lub półpłynnym następuje dodatkowo uporządkowanie cząsteczek grafitu wzdłuż powierzchni zorientowanej. Na skutek utworzenia się grafoidu na trących powierzchniach następuje zmniejszenie zużycia części metalicznych, jak również oporów tarcia. Współczynniki tarcia z udziałem

grafitu są bardzo zróżnicowane, zależnie od występujących w otoczeniu gazów, np. azot w ogóle nie zmienia współczynnika tarcia grafitu, podczas gdy obecność tlenu i wody obniża współczynnik tarcia w tarcu powierzchni stalowych z 0,5 do ok. 0,15, nawet gdy zawartość pary wodnej jest bardzo niska. Redukcji współczynnika tarcia w obecności H_2O i O_2 towarzyszy bardzo silna redukcja zużycia.

Utlenianie grafitu rozpoczyna się w temperaturze 425 °C, ale może być on stosowany w wyższych temperaturach (do 3000 °C) w obojętnej atmosferze. Grafit jest niekorozyjny i niemagnetyczny, dobrze przewodzi prąd elektryczny. Również dobrze przewodzi i wypromieniowuje ciepło, jest bardzo odporny na szok termiczny.

Grafit jest dyspergowany w oleju i smarach plastycznych jako dodatek przeciwтарыowy i przeciwzużyciowy. Rozmiary cząstek w koloidalnym rozdrobnieniu wynoszą 0,3–40 μm . Dyspersja grafitu i PTFE daje niższy współczynnik tarcia niż dyspersja MoS_2 , podczas gdy najefektywniejszą w zmniejszeniu zużycia powierzchni tarcia jest dyspersja MoS_2 , potem grafitu i PTFE. Efektywność omawianych dyspersji środków smarowych stałych najsilniej zależy od rozmiarów cząstek środka, jego stężenia i obciążenia.

Wytrzymałość stałego grafitu wzrasta z temperaturą w przeciwieństwie do większości materiałów, które tracą wytrzymałość ze wzrostem temperatury. Grafitowe części maszyn i urządzeń nie są stosowane tam, gdzie występuje mechaniczny szok i przy bardzo wysokich obciążeniach.

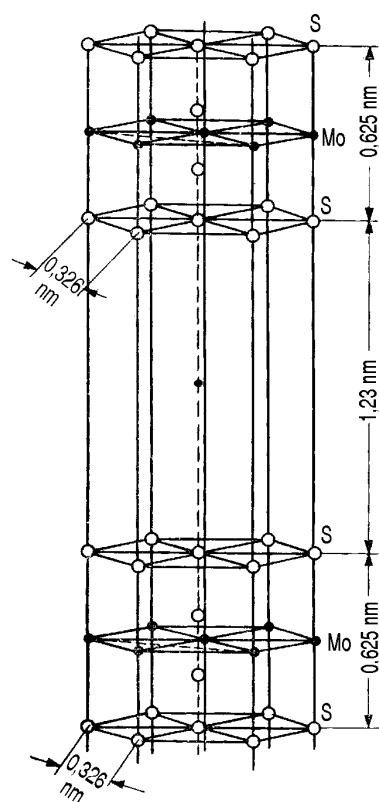
6.3.5.2. Disulfid molibdenu i inne tlenowce molibdenu, wolframu, niobu i tantalu

Wymienione w tytule związki są ciałami stałymi o bardzo dobrych właściwościach smarujących. Zaliczane są do nich disulfidy, diselenki i ditellurki molibdenu, wolframu, niobu i tantalu. Krystalograficznie są podobne do związków o budowie lamelarniej spośród metali z grup VB i VI B i niemetalu z grupy VIA tablicy pierwiastków. Tylko MoS_2 występuje jako minerał pochodzenia naturalnego; inne są otrzymywane na drodze syntetycznej, stąd są bardzo drogie. Sulfidy i selenki wszystkich czterech metali wykazują niskie współczynniki tarcia (niższe w próżni), podczas gdy tellurki tych metali, odwrotnie – dają wysokie μ i zużycie. Wszystkie są względnie trwałe i nieaktywne. Najpopularniejszy jest MoS_2 , wykazuje on jednak niską odporność na utlenianie powyżej 300 °C.

Doskonałe własności disulfidu molibdenu wynikają z przyczyn dwojakiego rodzaju. Jedną z nich, podobnie jak grafitu, jest mechaniczne wypełnianie nierówności (wgłębień) powierzchni trących, drugą zaś zdolność do tworzenia na tych powierzchniach warstewek o daleko mniejszych naprężeniach ścinających niż tworzywo, z którego są zbudowane elementy podlegające tarcu. Utworzona warstewka zapobiega nadmiernym oporom tarcia i zużyciu powierzchni,

ponieważ tarcie suche zostaje zamienione na tarcie wewnętrzne cząstek disulfidu molibdenu. Te specyficzne właściwości disulfidu molibdenu i innych ciał o budowie płytkowej wynikają z ich budowy strukturalnej (rys. 84).

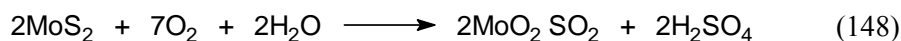
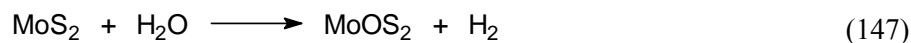
Disulfid molibdenu, podobnie jak grafit, ma budowę heksagonalną, w której sieć krystalograficzną tworzą atomy molibdenu i siarki. W strukturze przestrzennej disulfidu molibdenu dają się wyodrębnić elementarne warstewki utworzone przez usytuowane w jednej płaszczyźnie atomy molibdenu i przez leżące po obu jej stronach w równoległych płaszczyznach atomy siarki.



Rys. 84. Schemat budowy strukturalnej disulfidu molibdenu

Odległość od atomu molibdenu do atomu siarki wynosi 0,154 nm, zaś grubość warstwy elementarnej 0,625 nm. Płytką elementarną ma grubość 0,025 μm i składa się z 40 warstewek elementarnych. Oczywiście, pomiędzy atomami tworzącymi siatkę krystalograficzną działają siły wzajemnego przyciągania. Istotne jest, że siły te pomiędzy atomami molibdenu i siarki są większe niż siły działające pomiędzy atomami siarki z dwóch sąsiadujących warstewek. Na skutek tego działanie sił stycznych powoduje wzajemne przemieszczanie warstewek względem siebie, co w pewnym sensie przypomina zjawisko tarcia płynnego. W przeciwieństwie do grafitu, w którym muszą być zaadsorbowane gazy lub zanieczyszczenia na krawędziach płaszczyzn, w przypadku sulfidów niska siła ścinania wynika z właściwości wewnątrz struktury warstwowej czystych związków.

MoS_2 łatwo reaguje ze składnikami otoczenia, co powoduje korozję powierzchni tarcia metali i stopów. Na powierzchni tworzą się warstwy tlenosulfidu i kwasu siarkowego odpowiednio do reakcji:



Dodatkową zaletą disulfidu molibdenu, jako środka smarowego, jest jego powinowactwo do powierzchni metalicznych. Na skutek podwyższonej temperatury bądź działania mechanicznego tworzy on na powierzchniach tarcia silnie związaną z metalem warstewkę, nieulegającą zniszczeniu nawet przy działaniu wysokich obciążeń.

Najważniejszą zaletą disulfidu molibdenu jest jego współczynnik tarcia. Przeciętne wartości współczynników tarcia dla warstewek utworzonych przez wcieranie w powierzchnie metaliczne suchego disulfidu kształtują się w granicach 0,05–0,095, podczas gdy dla grafitu współczynnik tarcia zawiera się w granicach 0,11–0,19. Disulfid molibdenu, w odróżnieniu od grafitu, charakteryzuje się również tym, że przy jego stosowaniu współczynnik tarcia maleje ze wzrostem obciążenia i temperatury.

Disulfid molibdenu znajduje zastosowanie jako smar suchy (proszek) oraz jako dodatek do ciekłych lub plastycznych środków smarowych. Proszek ten modyfikuje ich własności i poszerza zakres zastosowania. Warstwa MoS_2 naniesiona na powierzchnię tarcia przez nagniatanie jest stosowana do łożysk i innych ślizgowych węzłów tarcia. Wtedy siła wiązania disulfidu molibdenu z powierzchnią metali jest większa niż w przypadku grafitu. W dyspersji MoS_2 w olejach niektóre dodatki wykazują antagonizm przeciwtarciowy i przeciwzużyciowy, np. detergenty. Dyspersja koloidalna disulfidu molibdenu wykazuje lepsze przeciwzużyciowe właściwości niż dyspersja grafitu i disulfidu wolframu. Jest to szczególnie widoczne przy wyższych obciążeniach. Powszechnie dodaje się disulfid molibdenu do smarów plastycznych.

Współczynnik tarcia i zużycie stali w obecności disulfidu molibdenu rosną ze wzrostem względnej wilgotności powietrza do wartości 60%, a potem spadają; brak wyjaśnienia takiego zachowania się MoS_2 . Disulfid molibdenu w powietrzu jest bardzo dobrym smarem przeciwtarciowym w zakresie temperatury od bardzo niskiej do 300 °C (nawet do 400 °C). Bardziej odporny na utlenianie (temperatura początku utleniania wyższa o 50÷100 °C) jest disulfid wolframu, ponadto jego produkt utlenienia WO_3 wykazuje niższy μ niż produkt utlenienia disulfidu molibdenu, to jest MoO_3 . Kinetyczny współczynnik tarcia dla WO_3 wynosi 0,2÷0,3 a dla MoO_3 – 0,5÷0,6. W atmosferze obojętnej efektywność przeciwtarciowa disulfidu wolframu jest zachowana w znacznie wyższych temperaturach (ok. 250 °C) niż disulfidu molibdenu. Najbardziej stabilne termicznie są disulfidy, najmniej ditellurki.

6.4. DODATKI USZLACHETNIAJĄCE ŚRODKI SMAROWE

Związki chemiczne: organiczne zawierające w swojej cząsteczce zwykle heteroatomy, metaloorganiczne i nieorganiczne powodujące pojawienie się lub poprawienie żądanych właściwości funkcjonalnych środków smarowych

nazywamy dodatkami uszlachetniającymi. Głównymi zadaniami dodatków uszlachetniających jest zmniejszenie tarcia i zużycia smarowanych powierzchni oraz zapobieganie rozkładowi środka smarowego, korozji powierzchni i odkładania się na niej produktów zużycia i rozkładu środka smarowego.

Stosowane w olejach i smarach plastycznych dodatki uszlachetniające dzielimy na:

- inhibitory utlenienia bazy olejowej,
- inhibitory korozji i rdzewienia,
- deaktywatory metali,
- detergenty i dyspergatory,
- modyfikatory tarcia,
- przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe,
- podwyższające lepkość i wskaźnik lepkości,
- obniżające temperaturę krzepnięcia,
- przeciwpienne,
- emulgujące,
- antyseptyczne,
- inne.

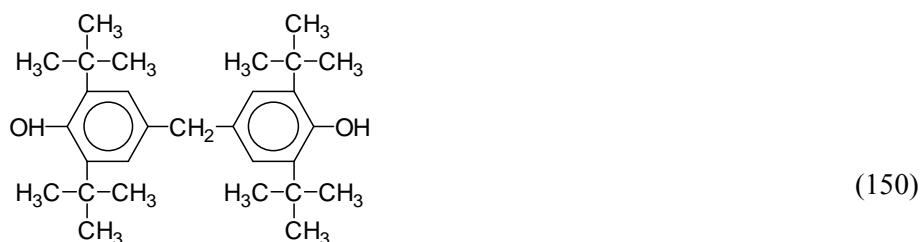
6.4.1. Dodatki przeciwutleniające

Dodatki przeciwutleniające (antyutleniające, inhibitory utlenienia) są dodatkami stosowanymi w prawie wszystkich olejach i smarach plastycznych. Są one używane w szerszym zakresie niż inne dodatki uszlachetniające. Zadaniem dodatków przeciwutleniających jest spowolnienie rozkładu oleju bazowego przez utlenianie. **Działają one poprzez rozkład wodoronadtlenków, utworzonych w reakcji tlenu z węglowodorami, albo wolnych rodników nadtlenkowych.**

Olej smarowy lub smar plastyczny w czasie pracy jest w kontakcie z tlenem powietrza, a wysoka temperatura i katalityczne właściwości metalu powierzchni tarcia stwarzają bardzo dobre warunki do utleniania oleju. Zachodzą złożone reakcje utleniania, które są autokatalityczne. Produkty utleniania zwiększają lepkość oleju, powstają kwaśne zanieczyszczenia o właściwościach korozyjnych oraz osady typu żywic, laków i polimerów. Związkami chemicznymi stosowanymi jako inhibitory utlenienia są:

- fenole,
- aminy aromatyczne,
- dialkilodiaminometan,
- organiczne sulfidy,
- dialkiloditiofosforany cynku,
- dialkiloditiokarbaminiany cynku, antymonu i bizmutu.

Z fenoli jako inhibitory utlenienia stosuje się fenole z zawadą przestrzenną, najczęściej są to: 2,6-ditertbutylo-*p*-krezol (149) i bifenol (150):



Z amin aromatycznych stosuje się najczęściej fenylo- α -naftyloaminę, alkilowane difenyloaminy, alkilowane fenotiazyny i dialkilodiaminometan oraz aminofenole. Wymienione związki mają następujące wzory chemiczne:

- fenylo- α -naftyloamina:



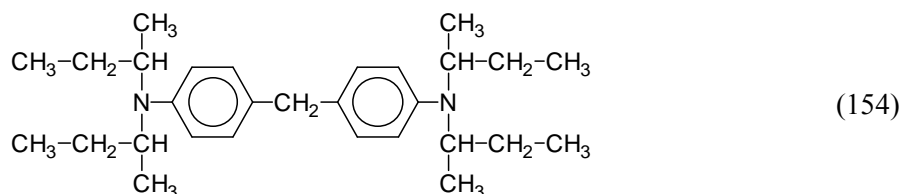
- alkilowane difenyloaminy:



- alkilowane fenotiazyny:



- dialkylodiaminodifenylometan:



- aminofenole:



Dla olejów pracujących w wyższych temperaturach (200–230 °C) stosowane są związki kompleksowe metali VIII grupy układu okresowego z pirydyną, hydrochinonem, chinoliną i zasadami Schiffa.

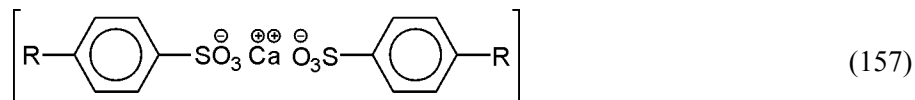
Powszechnie stosowane antyutleniacze do olejów smarowych to dialkilo(arylo)ditiiofosforany cynku oraz w smarach plastycznych dialkyloditiokarbaminiany cynku.

6.4.2. Detergenty i dyspergatory

Dodatki myjące (detergenty), związki organiczne o właściwościach powierzchniowo czynnych, mają za zadanie utrzymać powierzchnię silnika w czystości, zobojętnić kwaśne produkty spalania paliwa w silnikach, tj. tlenki siarki i azotu, oraz zapobiegać osadzaniu się osadów stałych z oleju na smarowanych powierzchniach silnika. Stosowane w olejach detergenty obniżają ich napięcie powierzchniowe i temperatury rozkładu niektórych dodatków uszlachetniających, są też dodatkami przeciwszyciowymi oraz inhibitorami rdzewienia, a sole sodowe używane są jako emulgatory oleju w wodzie w produkcji cieczy chłodząco-smarujących.

Budowa chemiczna dodatków myjących jest typowa dla środków powierzchniowo czynnych, cząsteczka detergentu składa się z hydrofobowego długiego łańcucha węglowodorowego i polarnego końca cząsteczki.

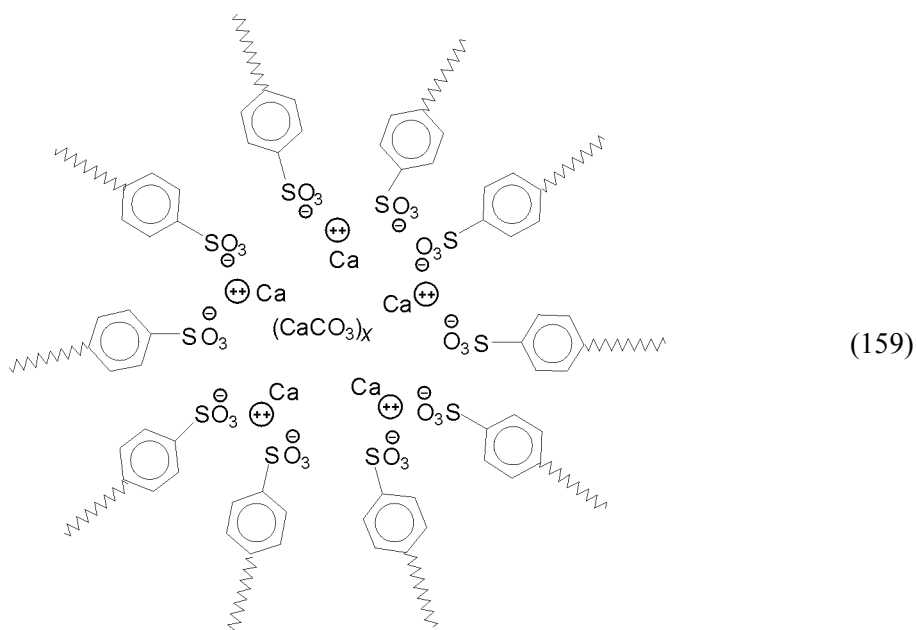
Najczęściej stosowane dodatki myjące to obojętne i zasadowe sulfoniany i fenolany metali (wapnia i magnezu). Strukturę obojętnego sulfonianu wapnia przedstawia wzór:



Budowę zasadowego sulfonianu wapnia przedstawia wzór:



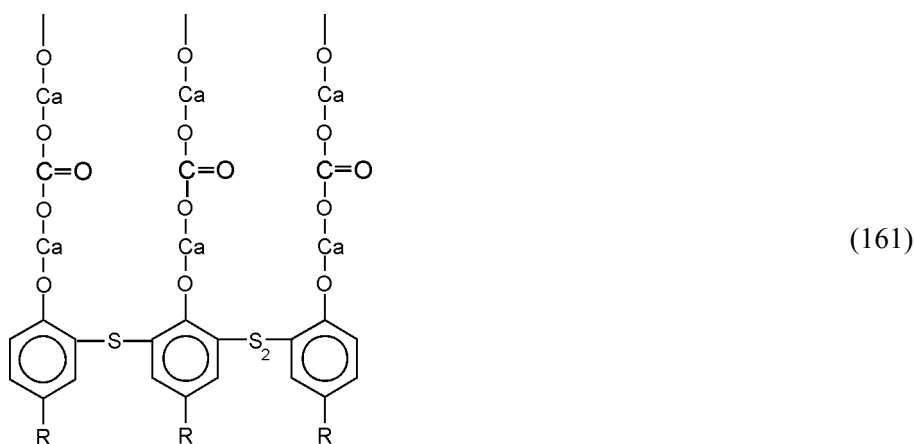
Sulfoniany wapnia z bardzo wysoką rezerwą alkaliczną są cząsteczkami węglanu wapnia o średnicy kilku nanometrów z zaadsorbowanymi na ich powierzchni cząsteczkami alkilobenzosulfonianu wapnia, które utrzymują cząsteczki nieorganiczne węglanu wapnia w oleju w stanie trwałej zawiesiny. Utworzoną micelę sulfonianu z bardzo wysoką liczbą zasadową przedstawia poniższa struktura:



Fenolany są zwykle produktami siarkowania alkilofenoli, które następnie są zobojętniane wodorotlenkami wapnia lub magnezu. Cząsteczka fenolanu z małą rezerwą alkaliczną ma niecałkowicie zobojętniony wodorotlenek metalu:



Przez dodawanie do fenolu dużego nadmiaru wodorotlenku metalu i przepuszczanie przez jego roztwór dwutlenku węgla otrzymuje się fenolan z wysoką rezerwą alkaliczną o budowie cząsteczki:

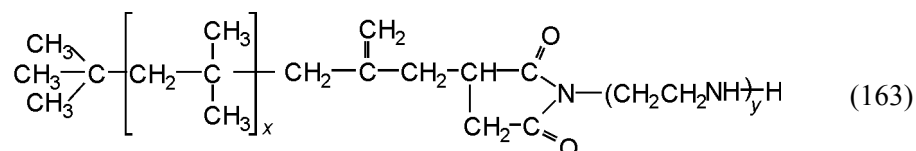


Stosowane są również salicylany metali dwuwartościowych obojętne i z rezerwą alkaliczną o ogólnym wzorze:



Ponieważ detergenty nie zapewniają trwałego utrzymania w stanie zawieszenia w oleju produktów rozkładu termoutleniającego bazy olejowej oraz produktów zużycia powierzchni tarcia, szczególnie przy jego niskiej temperaturze, stosowane są dodatki o doskonałych właściwościach rozpraszających (dyspergujących). Dodatki te również bardzo dobrze dyspergują wodę w oleju. Cząsteczki dodatków dyspergujących zbudowane są, podobnie jak detergenty, z długiego łańcucha węglowodorowego zapewniającego dobrą rozpuszczalność dodatku w oleju, do którego dołączona jest grupa polarna. Grupa polarna zawiera jeden lub

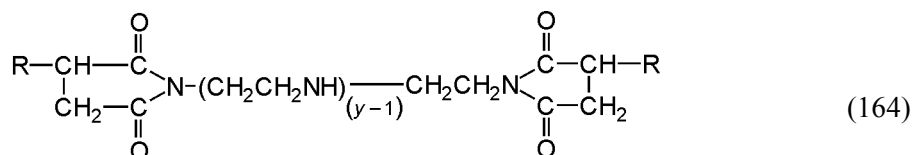
więcej heteroatomów azotu, tlenu i czasem fosforu, nie zawiera metali, stąd są to dodatki bezpopiołowe. Najczęściej stosowane są dodatki z heteroatomem azotu, jak alkilomono- i bis-imidy kwasu bursztynowego:



gdzie:

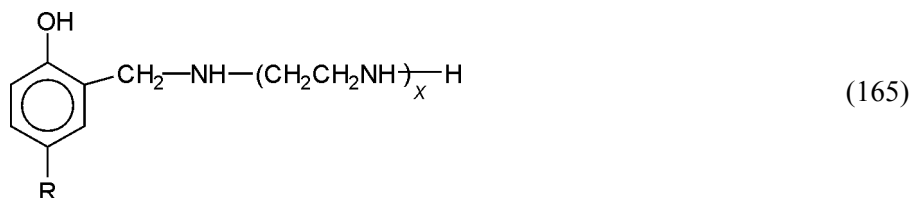
$$x = 11 \div 52,$$

$$y = 3 \div 5;$$



gdzie:

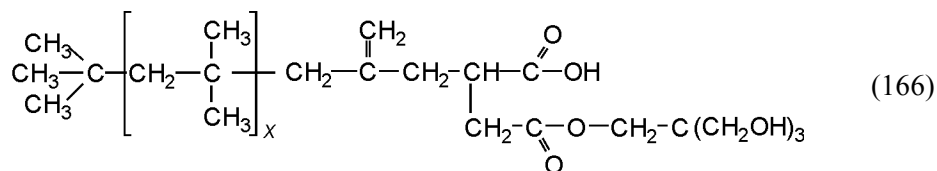
R – łańcuch hydrofobowy poliizobutylenowy jak we wzorze (163);
alkilofenyloaminy o wzorze:



gdzie:

x – jak w (163).

Dodatek dyspergujący z heteroatomem tlenu to monoester kwasu alkilobursztynowego i pentaerytrytu



gdzie:

x – jak w (163).

Dodatki rozpraszające, adsorbując się grupą polarną na powierzchni stałych zanieczyszczeń oleju, przeciwdziałają ich łączeniu się w większe aglomeraty i w ten sposób tworzą ich trwałą zawiesinę.

Obecność w olejach dodatków myjących powoduje ich skłonność do pienienia, co z punktu widzenia smarowania jest szkodliwe, gdyż spieniony olej daje warstwę smarową, w której zawarte są pęcherzyki powietrza i przez to może ona łatwo ulegać przerwaniu. Rozproszenie w oleju pęcherzyków powietrza zwiększa jego ściśliwość, co w wielu przypadkach nie jest pożądane, a ponadto może prowadzić do wyrzucenia oleju z układu olejenia.

Dodatki przeciwpienne tworzą na powierzchni oleju cieniutką warstwę, niepozwalającą na utrzymywanie się piany na oleju. Jako dodatki przeciwpienne stosowane są oleje silikonowe, dodawane w ilości tysięcznych części procentu.

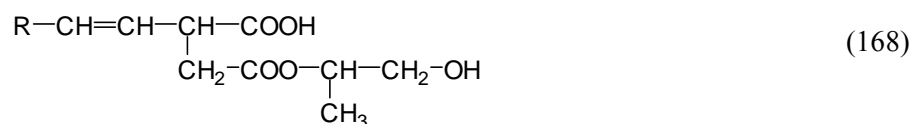
Dodatki emulgujące stosowane są do produkcji cieczy chłodząco-smarujących. Ich zadaniem jest utrzymywanie trwałej emulsji oleju w wodzie. Podobnie jak w podziale środków powierzchniowo czynnych, dzielimy je na anionowe, kationowe i niejonowe.

Z anionowych najczęściej stosowane są sole sodowe kwasów alkiloarylo-sulfonowego, alkilosulfonowego i kwasów karboksylowych, np. kwasów naftenowych. Z kationowych stosuje się sole alkiloamoniowe kwasów tłuszczowych oraz czwartorzędowe sole amoniowe. Do produkcji emulsji oraz cieczy syntetycznych, czyli cieczy chłodząco-smarujących niebędących emulsjami, stosowane są niejonowe środki powierzchniowo czynne. Stosuje się do ich produkcji omówione przy olejach syntetycznych poliglikole, a szczególnie polietoksy- i polietoksypropoksyglikole, poliaryloglikole i alkiloamino-poliglikole.

6.4.3. Inhibitory korozji

Inhibitory korozji są dodatkami uszlachetniającymi, które zabezpieczają powierzchnie metalowe będące w kontakcie z olejem przed atakiem korozyjnych produktów kwaśnych – zanieczyszczeń oleju smarowego powstałych w procesie utlenienia bazy olejowej. Tworzą one warstwę reakcyjną dodatku z powierzchnią metalu zabezpieczającą przed reakcją produktów kwaśnych z metalem. Warstwy te muszą być odpowiednio odporne na działanie innych dodatków i odporne na ich usuwanie w procesie tarcia. Dobrymi dodatkami przeciwkorozyjnymi są omówione wcześniej dodatki antyutleniające: dialkilotiofosforany i dialkilotiokarbaminiany cynku.

Inna grupa związków antykorozyjnych to kwasy alkilobursztynowe i ich monoestry:



• kwasy alkilo(arylo)sulfonamidowe:



• sarkozydy kwasów tłuszczowych:



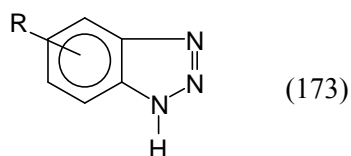
• sole cynku, wapnia i ołowiu kwasu naftoesowego



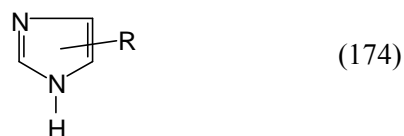
gdzie:

Me = Zn, Ca, P.

Często stosowane są organiczne związki chelatujące na powierzchniach stopów miedzi i srebra; są to alkiloimidazol i benzotriazol o wzorach:



alkilobenzotriazol



alkiloimidazol

Jako dodatki przeciwkorozyjne stosowane są również siarkowane i fosforo-siarkowane terpeny. Inhibitory rdzy przeciwdziałają rdzewieniu żelaznych powierzchni stykających się z olejem zawierającym wodę. Ich działanie opiera się na tworzeniu warstw silnie zaadsorbowanych fizycznie dodatków na powierzchni metalu. Warstwa ta zapobiega bezpośredniemu stykowi powierzchni z wodą. Inhibitorami rdzy są alkilobenzenosulfoniany wapnia i sodu, dialkilditiokarbaminiany metali, tiazole, sarkozydy, estry kwasu fosforowego i monoester sorbitu o wzorze:



Dodatki – deaktywatory metali – są związkami chemicznymi, które tworzą kompleksy z metalem. Kompleks tworzy warstwę adsorpcyjną, która przeciwdziała katalitycznemu wpływowi metali na utlenianie oleju oraz na korozję powierzchni metalu. Deaktywatorami metali są: triarylofosforyny, niektóre związki siarki, diaminy i pochodne ditiolotiadiazolu.

6.4.4. Dodatki lepkościowe

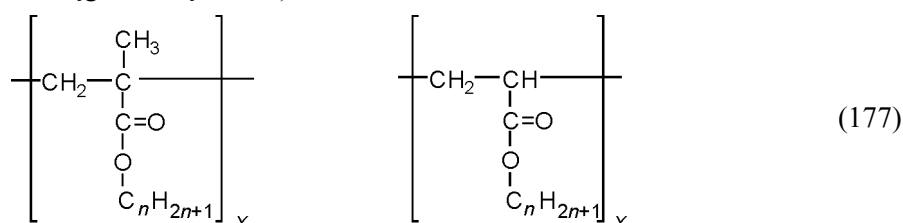
Dodatki lepkościowe podwyższają lepkość olejów, szczególnie w wyższych temperaturach, poprawiają także jego wskaźnik lepkości. Poprawa wskaźnika lepkości polega na zmniejszeniu spadku lepkości oleju spowodowanego wzrostem jego temperatury.

Wszystkie dodatki lepkościowe są związkami wielkocząsteczkowymi. Najbardziej rozpowszechnione są:

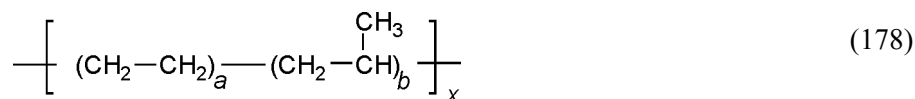
- poliizobutyleny:



- polimetakrylany i poliakrylany (estry alkoholi posiadających od 4 do 8 atomów węgla w cząsteczce):



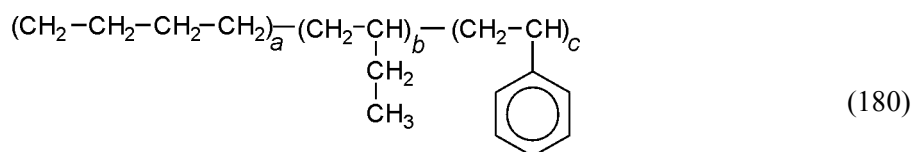
• kopolimery olefinowe (kopolimery etylenowo-propylenowe, kopolimery etylenu, propylenu i heksadienu):



• polistyren:



• kopolimery styrenowo-dienowe:



W niskich temperaturach cząsteczki polimerów skręcone spiralnie są zawieszane w oleju i znajdują się w nim w stanie koloidalnym. W temperaturach wyższych rozpuszczają się w oleju i następuje rozprostowanie ich łańcuchów na całą długość. Zwiększa się w ten sposób powierzchnia styku dodatek – olej, hamując ruchliwość oleju i zwiększając wewnętrzne tarcie między jego cząsteczkami, co powoduje podwyższenie lepkości i wskaźnika lepkości.

Efekt działania dodatków lepkościowych zależy od ich zawartości w oleju, masy cząsteczkowej oraz właściwości oleju bazowego. Masa cząsteczkowa dodatków mieści się w zakresie 50 000÷1 000 000. Ze wzrostem masy cząsteczkowej dodatku efektywność w podwyższaniu wskaźnika lepkości oleju rośnie, natomiast jego odporność na ścinanie maleje. Zmniejszenie wymiarów cząsteczek polimerów, w wyniku ich ścinania oraz występujących w styku tarciovym podwyższonej temperatury, procesów utleniania i hydrolizy, pogarsza właściwości dodatku. Dlatego niektóre polimery, jako dodatki lepkościowe, stosowane są w obecności innych dodatków, które podnoszą ich chemiczną stabilność.

Kopolimery zawierające grupy karboksylowych estrów oraz jedną lub więcej polarnych grup, takich jak: aminowa, imidowa, hydroksylowa, eterowa, epoksydowa, fosforoestrowa, karboksylowa, karboksylowa-bezwodnikowa albo nitylowa, generalnie posiadają właściwości dyspergujące i lepkościowe. Dodatki lepkościowe mogą również obniżyć temperaturę krzepnięcia oleju.

6.4.5. Depresatory

Depresatory są dodatkami obniżającymi temperaturę krzepnięcia olejów przez modyfikację krystalizacji parafin. Podczas ich krystalizacji tworzą one zamknięte, siatkowe struktury przestrzenne, które adsorbują polimer i tworzą masę podobną do żelu. Depresatory pokrywają małe kryształy parafiny cienką błonką, nie dopuszczając do łączenia się ich w większe skupiska, a w konsekwencji do powstania struktury szkieletowej, która utrudnia płynięcie oleju. Tak więc depresatory nie wstrzymują krystalizacji stałych węglowodorów, lecz powodują powstawanie skrajnie małych i nieposiadających zdolności kohezyjnych kryształów, które nie tworzą dużych konglomeratów. Depresatorami są polimery: polimetakrylany alkilowe i jego kopolimery, kopolimery winylowo-fumarowe, polimery i kopolimery alfaolefin. Stosowane są również produkty kondensacji Friedel-Crafts'a chlorowanych parafin i związków aromatycznych, naftalenu i fenolu. Masy cząsteczkowe depresatorów są znacznie niższe niż dodatków lepkościowych, zwykle w zakresie od 500 do 100 000.

6.4.6. Dodatki smarnościowe

Dodatki poprawiające właściwości smarne środków smarowych są związkami chemicznymi, które uczestniczą w reakcjach tribochemicznych w zakresie najszerszym spośród wszystkich dodatków uszlachetniających. Dodatki te dzielimy na:

- przeciwzatarciowe,
- przeciwzużyciowe,
- modyfikatory tarcia.

Dodatki przeciwzatarciowe, zwane dodatkami EP (wysokie naciski), są organicznymi związkami chemicznymi, które przeciwdziałają zespawaniu i nadmiernemu zużyciu powierzchni tarcia w czasie smarowania. Dodatki te w swojej cząsteczce zawierają jeden lub więcej heteroatomów, takich jak siarka, fosfor oraz chlor. Funkcje przeciwzatarciowe posiada również grupa karboksylowa, czy to w postaci kwasu czy też soli. Wszystkie te związki w trudnych warunkach tarcia granicznego i mieszanego reagują z metaliczną powierzchnią tarcia do prostego związku nieorganicznego. Utworzone związki nieorganiczne (siarczek, fosforan, tiofosforan, chlorek) mają niższą od metalu wytrzymałość na ścinanie i przeciwdziałają szepieniu adhezyjnemu powierzchni tarcia (zespawaniu powierzchni styku tarciovego).

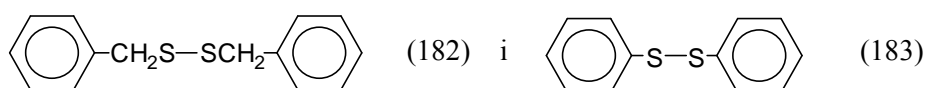
Związkami chemicznymi efektywnie działającymi jako dodatki EP są siarkowane: tłuszcze, węglowodory, estry metylowe nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz terpeny, ponadto zaliczamy do nich alifatyczne i aromatyczne sulfidy, organiczne fosforyny i fosforany, fosforany amoniowe, fosforosiarkowane węglowodory, dialkilo(arylo)ditiolosforany i dialkilditiokarbaminiany

metali oraz chlorowane parafiny, chlorosiarkowane oleje tłuszczowe oraz naftenian ołowiu.

Siarkowane substancje chemiczne posiadają w swojej cząsteczce wiązania sulfidowe składające się z jednego lub większej liczby atomów siarki. Są to mono-, di-, tri- (i więcej) sulfidy. Ze wzrostem liczby atomów siarki w wiązaniu sulfidowym powyżej dwóch znacznie rośnie reaktywność chemiczna tych substancji z powierzchnią tarcia i stają się one wtedy korozyjne. W wyniku siarkowania węglowodorów tworzą się w cząsteczce związku mostki siarkowe:



Z disulfidów organicznych najlepsze własności EP wykazuje disulfid dibenzylowy, a przeciwzużyciowe disulfid difenylowy; odpowiednio o wzorach:



Olej syntetyczny typu estru kwasu fosforowego z fenolami stosowany jest również jako dodatek przeciwzużyciowy i EP.

Jako dodatki przeciwzatarciowe stosowane są również fosforyny o wzorze (184):



gdzie:

R – łańcuch węglowodorowy o $C > 10$.

Wielofunkcyjne dodatki – dialkilditiokarbaminiany ołowiu lub antymonu są dobrymi dodatkami przeciwzatarciowymi.

Dodatki przeciwzużyciowe zmniejszają zużycie powierzchni tarcia przy umiarkowanych obciążeniach. Najszerzej stosowane są dialkilo(arylo)ditiiofosforany cynku, fosforany trójkrezylu, fosforyny, tiofosforyny, siarkowane węglowodory, dialkilditiokarbaminiany cynku oraz kompleksy dwurdzeniowe tiooksomolibdeny; ten ostatni związek o wzorze:



gdzie:

X – O lub S,

L – ligand dialkilditiofosforanowy lub dialkilditiokarbaminowy.

Dodatki przeciwzużyciowe w kontakcie i reakcji z metalem powierzchni tarcia tworzą warstwy adsorpcyjne i związki reakcyjne, obniżają opory tarcia, w wyniku tego uzyskuje się również obniżenie zużycia.

Dodatki obniżające współczynnik tarcia działają na zasadzie podniesienia trwałości zaadsorbowanej fizycznie warstwy powierzchniowej. Wysokopolarne cząsteczki dodatków adsorbują się na powierzchni tarcia i pozostają tam w czasie procesu tarcia, zapobiegając stykowi metal – metal. Do dodatków obniżających tarcie (modyfikatory tarcia) należą głównie kwasy i aminy tłuszczowe, tłuszcze oraz sole amoniowe ditiofosforanów, N-acylosarkozydy i ich pochodne, mieszaniny kwasów organofosforowych i tłuszczowych.

TRIBOCHEMIA

Tribochemia zajmuje się reakcjami chemicznymi występującymi w warunkach tarcia; reakcje chemiczne przebiegające tam są spowodowane tylko przez proces tarcia. W styku tarciovym występują również reakcje powodowane tylko przez towarzyszące tarcu ciśnienie i wydzielane ciepło; są to tzw. reakcje chemiczne kontaktowe. Reakcje te są często wzajemnie powiązane i prowadzą do reakcji następnych. Dla nas są interesujące te, które przede wszystkim zmniejszają zużycie i opory tarcia – poprawiają skuteczność smarowania. Z licznych reakcji chemicznych kontaktowych najważniejsze są reakcje przebiegające z udziałem środków smarowych. Są to: utlenianie, termiczny rozkład, hydroliza oraz inne reakcje rozkładu i polimeryzacji baz olejowych i innych składników środka smarowego. Są one często katalizowane przez składniki faz stałych par tarciovych. Utlenianie można podzielić na cztery etapy: etap rozkładu dodatku antyutleniającego oraz następne etapy – główny, wtórny i polimeryzacji. Tribochemia może być rozumiana jako chemia obejmująca reakcje, które występują tylko wtedy, kiedy powierzchnie uczestniczą w tarcu i tworzą się struktury cząsteczkowe lub warstwy, które smarują. Wiele reakcji przebiega bezpośrednio na powierzchniach uszkodzonych w procesie tarcia; powstające tam aktywne centra inicjują i przyspieszają reakcje chemiczne, które nie mogłyby zachodzić albo zachodziłyby bardzo wolno bez udziału tych powierzchni. Nie wszystkie reakcje tribochemiczne zwiększają efektywność smarowania.

Ciepło tarcia przyspiesza reakcje chemiczne tak samo jak podwyższenie temperatury reakcji, kiedy szybkość ślizgania i obciążenie są małe i nie występuje wydzielanie ciepła w styku tarciovym; wtedy reakcje chemiczne są przyspieszane przez inne czynniki występujące w procesie tarcia i są to reakcje tribochemiczne.

Powstająca w procesie tarcia świeża powierzchnia ciała stałego przyspiesza reakcje chemiczne. Kontrolowane są one dyfuzją reagentów przez utworzoną warstwę reakcyjną na powierzchni tarcia i przez szybkość usuwania w procesie zużycia produktów reakcji z powierzchni tarcia. Szybkość reakcji jest równa szybkości usuwania tych produktów z powierzchni tarcia.

Deformacja powierzchni w procesie tarcia i zużycia powoduje tworzenie miejsc na powierzchni o bardzo wysokiej energii, co zwiększa jej reaktywność i dyfuzję reagentów w warstwę podpowierzchniową. Ścieranie i pękanie powierzchni tarcia, w przypadku obecności wiązań jonowych w materiale pary tarcia, powoduje na niej rozdzielenie ładunków, tworzy się wysoki potencjał

prowadzący do jonizacji atmosfery otoczenia układu tarciovego. W tarcniu metalicznych par tarciovych z udziałem środków smarowych obserwuje się często powstawanie potencjału elektrochemicznego pomiędzy powierzchniami. Również emisja egzoelektronów powoduje reakcje tribochemiczne.

Gdy odległość pomiędzy atomami w metalu wzrasta w wyniku działania tarcia i pęknięcia materiałów, energia wiązania utworzonego przez orbitale molekularne HOMO (zwykle orbitale wiążące) LUMO (zwykle antywiązące) maleje. To obniża energię aktywacji i występuje przeniesienie elektronu w reakcji chemicznej.

Eksperymentalne badanie mechanizmów reakcji chemicznych i tribochemicznych jednocześnie przebiegających w strefie tarcia, czyli poznanie udziału obu reakcji przyspieszanych przez ciepło i tarcie i ich wpływu na obie kinetyki, jest trudne. Mechanizmy reakcji mogą być i są poznawane na podstawie szczegółowej analizy wyników badań kinetycznych reakcji. Reakcje tribochemiczne wykazują brak zmiany szybkości reakcji lub nawet jej obniżenie ze wzrostem temperatury.

Wpływ zjawisk fizycznych występujących w styku tarciovym, a szczególnie: ciepła, ciśnienia i adsorpcji składników środka smarowego na ich reaktywność chemiczną jest decydujący w przebiegu reakcji chemicznych w mikroobszarze tarcia.

W styku tarciovym skoncentrowanym przy bardzo wysokich naciskach (rzędu 1 GPa) następuje deformacja powierzchni tarcia i zestalenie ciekłego środka smarowego. Generowane w styku ciepło jest odprowadzane przez składniki trącej pary do otoczenia i rozpraszane na: topnienie stałopodobnej warstwy środka smarowego, desorpcję składników środka smarowego i na rozszerzalność cieplną ciał stałych pary tarcia, które prowadzi do dalszego wzrostu nacisków. Skutkiem desorpcji składników środka smarowego w bardzo małej objętości mikroobszaru tarcia ich stężenie przy powierzchni tarcia jest bardzo wysokie. Wysokie stężenie składników w mikroobszarze tarcia wynika również z ich bardzo małej dyfuzji w głąb warstwy w bardzo lepkiej cieczy występującej pomiędzy powierzchniami tarcia. W efekcie w styku tarciovym obserwuje się „wytrącanie” dodatków uszlachetniających z ciekłych baz olejowych. Stan ten oraz nasycenia roztworów olejowych dodatków w warstwie quasi-cieczy pomiędzy powierzchniami tarcia silnie hamuje desorpcję dodatków. Tłumaczy to obserwowane doświadczalnie występowanie wysokich temperatur krytycznych przy bardzo wysokich naciskach. W takim styku tarciovym pomimo wysokich temperatur występują powierzchnie tarcia częściowo pokryte aktywnymi składnikami środka smarowego, zatem mogą tam zachodzić z ich udziałem reakcje tribochemiczne.

7. ZJAWISKA FIZYKOCHEMICZNE WYSTĘPUJĄCE W STYKU TARCIOWYM

Układ tribologiczny można rozważać jako układ fizykochemiczny [2, 109]. Układ ten jest wieloelementowy, wielofazowy, zmienny w czasie, w którego każdym punkcie elementu oraz na granicy między elementami lub fazami odbywa się wymiana energii i materii. Układ tribologiczny jako układ fizykochemiczny jest układem otwartym, tzn. dokonuje się w nim wymiana materii i energii z otoczeniem pozostającym poza układem.

7.1. OPIS ZJAWISK FIZYCZNYCH W STYKU TARCIOWYM

W styku tarciovym w wyniku oddziaływania energii mechanicznej następują odkształcenia sprężyste i plastyczne warstw wierzchnich, sięgające w ich głąb. Warstwy wierzchnie w tych warunkach silnie wpływają na tworzone warstwy graniczne i odwrotnie: warstwy graniczne zmieniają właściwości warstw wierzchnich. W strefie odkształceń występuje naruszenie struktury, zmiana równowagi energetycznej i w efekcie wytworzenie się strefy zaktywowanej. Dalsze zwiększenie sił odkształcających prowadzi do destrukcji sieci krystalicznych i metalicznych. Front destrukcji charakteryzuje się wysoką koncentracją energii, która może być wydatkowana na wytworzenie nowych dyslokacji na froncie destrukcji bądź też przekształcić się w energię cieplną. Jest to obszar styku tarciovego, który obejmuje zwykle warstwy adsorpcyjne, chemisorpcyjne, fizycznie czyste powierzchnie ciała stałego i objęte odkształceniem warstwy podpowierzchniowe. Pod wpływem oddziaływań mechanicznych następuje odkształcanie i niszczenie wymienionych warstw. W styku tarciovym poszczególne jego warstwy oddziałują również wzajemnie, pomiędzy nimi następuje przepływ energii i masy. W czasie tarcia zmieniają się ich struktury i tym samym właściwości. Jeśli rozpatrujemy styk tarciovym na poziomie mikro, musimy uwzględnić niejednorodność chemiczną, fizyczną i strukturalną ciała stałego oraz nierówności powierzchni, co powoduje występowanie na nich bardzo zróżnicowanych nacisków. Obciążenie normalne dociskające obie powierzchnie działa w rzeczywistości nie na całą, nominalną powierzchnię styku, lecz na niewielkie jej powierzchnie styków wierzchołków

nierówności, które przenoszą całe obciążenie mechaniczne i cieplne. Zjawiska fizyczne występujące w obszarze styku tarciovego muszą być również zróżnicowane nie tylko co do samego charakteru, ale i co do intensywności. Omawiane strefy styku tarciovego mają trudne do określenia, zmienne granice, a procesy fizyczne są dynamiczne i wzajemnie na siebie oddziałujące. W styku tarciovym zachodzi również dyfuzja składników warstw adsorpcyjnych w głąb metalu, atomów metalu na powierzchnię warstwy reakcyjnej, jak i dyfuzja wzdłuż powierzchni warstw.

Rozproszenie energii tarcia przebiega głównie w formie ciepła. Od 81 do 97% rozpraszanej podczas tarcia energii to ciepło.

Ciepło wydzielające się w procesie tarcia powoduje wzrost temperatury w węzle tarcia. Im więcej ciepła generowanego, tym wyższa temperatura powierzchni i środka smarowego. Podwyższona temperatura w mikroobszarze styku tarciovego powoduje rozszerzalność cieplną ciała stałego, co zmienia warunki tarcia; może ona powodować również odparowywanie oleju bazowego oraz odpowiedzialna jest za reakcje i rozkład termiczny olejów bazowych i dodatków uszlachetniających. Ciepło jest emitowane do otoczenia, jego emisja zależy od przewodnictwa cieplnego składników węzła tarcia. Ilość ciepła generowanego w styku tarciovym, według teorii Bloka, można wyliczyć z równania:

$$q = \mu \cdot V \cdot P \quad (186)$$

gdzie:

q – strumień ciepła odbieranego przez oba ciała węzła tarcia [$\text{W}/\text{m}^2\text{s}$],

μ – współczynnik tarcia,

V – prędkość ślizgania [m/s],

P – ciśnienie [N/m^2],

Temperatura powierzchni tarcia ślizgowego T_0 jest opisana wzorem:

$$T_0 - T_A = \mu \cdot V \cdot P_H \cdot \beta \quad (187)$$

gdzie:

T_A – temperatura ciał stałych węzła tarcia [$^{\circ}\text{C}$],

P_H – ciśnienie w styku hertzowskim [N/m^2],

β – czynnik rozkładu obciążenia,

μ i V – jak w równaniu (186).

Proces tribologiczny charakteryzuje się nie tylko przeistaczaniem energii tarcia w energię cieplną, ale część energii zużywana jest na zmianę struktury powierzchni, głównie tworzenie defektów sieci i ich migrację, pękanie powierzchni, ścieranie materiału, deformację plastyczną, zwiększenie powierzchni oraz na

emisję fotonów, elektronów, jonów, elektryzowanie powierzchni, wzbudzenie wibracji siatki.

W tarcniu granicznym na stykach wierzchołków nierówności występują w bardzo krótkim czasie wysokie temperatury, nawet powyżej 1000 °C, i wysokie naciski, niekiedy powyżej 5 GPa [110], a w tarcniu w skali atomowej nawet do 20 GPa [111]. W tych warunkach można uznać, że występuje stan plazmy. Tak wysokie ciśnienia powodują zmiany w stanach elektronów, wiązań chemicznych i upakowaniach atomów. Stałe sieci oraz gęstość mogą być zróżnicowane, występują zaburzenia termodynamiczne, co powoduje zmiany właściwości z przejściem do nowych struktur lub faz i modyfikacji konfiguracji elektronów. Wszystkie dwuatomowe cząsteczki dysocjują z powodu wzrostu energii kinetycznej elektronu spowodowanej jego delokalizacją i zanikiem wiązania atomowego. Ciśnienie powoduje wzrost energii elektronów s i przenosi je do poziomu d , co w efekcie prowadzi do zmiany ściśliwości i struktury kryształu. Ponadto bardzo zróżnicowane i bardzo krótkie czasy (10^{-7} s) narastania i trwania wysokiego nacisku oraz temperatury komplikują niezmiernie warunki, w których przebiegają reakcje chemiczne na powierzchni wierzchołków nierówności. Szybko zmieniające się i bardzo zróżnicowane na powierzchni parametry termodynamiczne: ciśnienie, energia, temperatura, gęstość, obejmujące zmiany fazowe, transport masy i energii stają się trudne do określenia. Reakcje tribochemiczne przebiegające w takich układach nie są możliwe do opisanego równaniami kinetycznymi układów zamkniętych. Stężenia reagentów zmieniają się nie tylko w wyniku reakcji tribochemicznych, ale także dlatego, że poszczególne substraty i produkty są doprowadzane i odprowadzane z mikroprzestrzeni styku tarciovego wierzchołków nierówności także z różną intensywnością.

Powierzchniowe warstwy reakcyjne są tworzone w wyniku reakcji tribochemicznych, w procesie tarcia są one ciągle usuwane z powierzchni, ciągle odnawiana świeża powierzchnia metalu reaguje na nowo ze składnikami otaczającej atmosfery lub środka smarowego. Jest to więc układ otwarty. W ujęciu mikroskopowym warstwa graniczna i warstwa podpowierzchniowa są pewnego rodzaju reaktorem chemicznym, w którym zachodzą przemiany fizykochemiczne, stąd bardzo duża rola ich badań. Badając zjawiska fizykochemiczne procesu tarcia, można ustalić strukturę chemiczną i fizyczną warstw wierzchnich elementów maszyn, jej właściwości oraz przemiany w procesie tarcia. Umożliwia to wyjaśnienie oddziaływań między warstwą wierzchnią a otoczeniem, kształtowanie pożądanych właściwości fizykochemicznych warstwy wierzchniej.

W badaniach tych niezbędne jest interdyscyplinarne podejście, które powinno uwzględniać wszystkie czynniki związane z określeniem przemian chemicznych składników substancji smarowej i atmosfery w strefie tarcia, takich jak: temperatura, adsorpcja, emisja elektronów i jonów, ciśnienie, ładunek elektrostatyczny, rodzaj powierzchni ciała stałego, jej zmiany w czasie tarcia,

tribodyfuzja, nieuporządkowanie sieci, wibracja sieci, naprężenia, migracja defektów, plastyczna deformacja, rodniki tworzone przez mechaniczne oddziaływanie na chemiczne wiązania związków chemicznych, środowisko pary trącej: gazy, oleje bazowe, dodatki.

Duża złożoność oddziaływań i zjawisk fizycznych występujących w styku tarciovym uniemożliwia ich pełne omówienie i zanalizowanie. Z tego powodu rozpatrzone zostaną szerzej tylko te zjawiska i czynniki, które mają największy wpływ na przebiegające tam reakcje tribochemiczne.

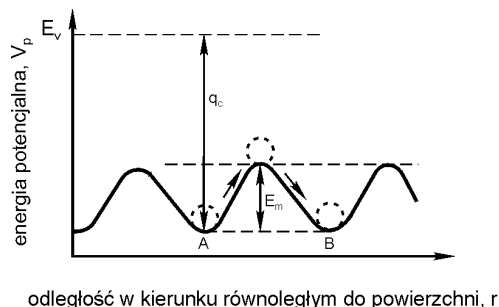
7.2. ADSORPCJA I CHEMISORPCJA

Nie zrównoważone siły ciała stałego ze strony graniczących faz (energia powierzchniowa) powodują, że na powierzchni granicznej ciała stałego, w wyniku ich oddziaływania na najbliższe cząsteczki, atomy lub jony drugiej fazy, występuje na niej ich gromadzenie. Ilościowe stosunki składników drugiej fazy na powierzchni są inne niż w głębi fazy. Proces ten nazywamy adsorpcją. Jeśli stężenie substancji zaadsorbowanej na powierzchni jest większe niż w głębi fazy, jest to adsorpcja dodatnia; jeśli stężenia są odwrotne – ujemna. Biorąc pod uwagę rodzaj graniczących faz, możemy rozpatrywać procesy adsorpcji w różnych układach, jednak w procesach tribologicznych występuje głównie układ ciało stałe – ciecz, rzadziej ciało stałe – gaz. Stąd rozważania zawężamy do procesu adsorpcji z cieczy na ciałach stałych. Zmiana stężenia substancji w warstwie adsorpcyjnej na powierzchni ciała stałego zależy od właściwości tej substancji (adsorbentu) oraz ciała stałego (adsorbentu).

Gdy adsorbat jest związany z powierzchnią adsorbentu siłami van der Waalsa, wtedy mówimy o adsorpcji fizycznej (fizysorpcji). Siły te są wynikiem przyciągania elektrostatycznego w przypadku cząsteczek o trwałych momentach dipolowych lub indukowanego przyciągania dipolowego w przypadku cząsteczek łatwo polaryzowalnych albo działania sił dyspersyjnych. Siły dyspersyjne powstają w wyniku występowania niewielkich fluktuacji gęstości elektronowej i są jedynymi siłami przyciągania niepolarnych atomów lub cząsteczek, np. w przypadku adsorpcji węglowodorów parafinowych. W fizysorpcji siły wiążące adsorbat na adsorbencie mogą być spowodowane wiązaniami wodorowymi. Gdy wymienione siły działają między atomem lub cząsteczką a powierzchnią adsorbentu, nie powodują ich zmian chemicznych.

Ważną cechą adsorpcji fizycznej jest to, że nie zależy ona w istotnym stopniu od chemicznej natury adsorbentu, natomiast zależy od jego energii powierzchniowej. Zaadsorbowane cząsteczki powodują zmniejszenie energii powierzchniowej adsorbentu, wskutek czego zostaje wymieniona z otoczeniem pewna ilość energii, zwana ciepłem adsorpcji. Przyjmuje ono wartość rzędu

ciepła parowania adsorbentu i zwykle zawiera się w granicach od 8 do ok. 40 kJ/mol. Adsorpcja fizyczna jest więc procesem egzotermicznym. Miarą trwałości warstwy zaadsorbowanej fizycznie jest wielkość ciepła adsorpcji. Im większe ciepło adsorpcji, tym silniej są związane cząsteczki adsorbentu z adsorbentem. Adsorpcja fizyczna jest procesem przebiegającym szybko, a obserwowane w praktyce zmniejszenie jej szybkości wynika z przebiegających tam procesów dyfuzyjnych. Na jej szybkość wpływa stężenie adsorbentu w cieczy lub gazie, zdolność adsorpcyjna adsorbentu i temperatura. Im wyższe stężenie, tym większa szybkość adsorpcji, natomiast ze wzrostem temperatury jej szybkość maleje. Ten rodzaj adsorpcji jest procesem dynamicznym i odwracalnym, czyli cząsteczki adsorbentu nie są trwale związane z powierzchnią adsorbentu, lecz ulegają nieustannej wymianie z cząsteczkami z drugiej fazy. Podczas równowagi adsorpcyjnej liczba cząsteczek adsorbowanych na powierzchni jest równa liczbie cząsteczek przechodzących z powierzchni do drugiej fazy w tym samym czasie. W rezultacie liczba cząsteczek na powierzchni pozostaje stała. Na adsorbencie mogą się adsorbować adsorbenty w postaci mono- lub wielowarstw. Cząsteczki adsorbentu oddziałują na siebie w warstwie i mogą również wędrować na powierzchni. Energia potencjalna cząsteczki adsorbentu na powierzchni metalicznej zmienia się w przybliżeniu sinusoidalnie (rys. 85).



Rys. 85. Krzywa energii potencjalnej w płaszczyźnie prostopadłej do idealnej powierzchni metalu. E_m oznacza energię aktywacji migracji zaadsorbowanej cząsteczki z miejsca A do niezajętego, sąsiedniego miejsca B; $E_m \ll q_c$; q_c – ciepło adsorpcji [112]

Energia wiązania cząsteczki adsorbowanej osiąga maksymalne wartości w położeniach minimum sinusoidy; odpowiadają one miejscom adsorpcyjnym. Wysokość bariery potencjału ograniczającej ruchliwość zaadsorbowanych cząsteczek lub rodników między miejscami adsorpcyjnymi jest mała w porównaniu z energią wiązania cząsteczki w danym miejscu; w konsekwencji cząsteczki są ruchliwe już w temperaturach, w których desorpcja jeszcze nie zachodzi. Dla fizysorpcji energia aktywacji migracji jest znacznie mniejsza od energii niezbędnej dla desorpcji; następuje wtedy wędrowanie na powierzchni adsorbentu, a proces ten nazywamy dyfuzją powierzchniową. Jeżeli jednak przemieszczające się cząsteczki większość czasu przebywają w tych samych miejscach adsorpcyjnych, adsorpcja jest zlokalizowana. Zależność ilości

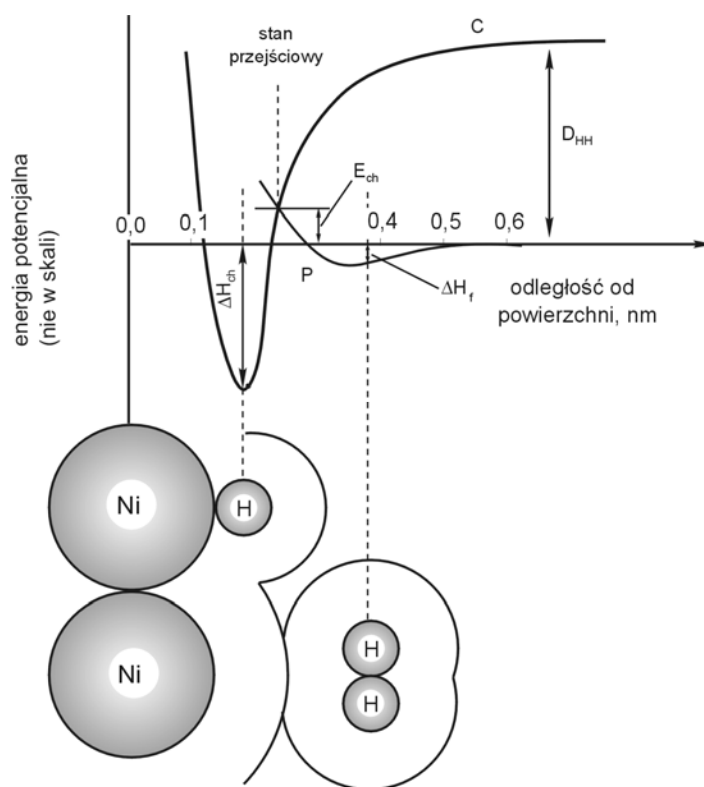
zaadsorbowanej substancji na powierzchni adsorbenta od stężenia równowagowego tej substancji w drugiej fazie w określonej temperaturze nazywamy izotermą adsorpcji. Kształt izotermy daje nam dużo informacji o adsorpcji fizycznej. Zaadsorbowana cząsteczka oddziałuje najsilniej z atomem metalu, z którym styka się bezpośrednio, nie można jednak zaniedbać jej słabszych oddziaływań z innymi atomami powierzchniowymi.

W podwyższonej temperaturze, po przekroczeniu pewnej energii, cząsteczka zaadsorbowana fizycznie przechodzi w inny stan adsorpcji, w której związana jest z powierzchnią siłami o wiele większymi niż w fizysorpcji. Proces ten nazywamy chemisorpcją lub adsorpcją chemiczną. Przejście od adsorpcji fizycznej (siły van der Waalsa) do chemisorpcji (siły kowalencyjne) nie jest ostre. Według kryterium energetycznego, chemisorpcja występuje wówczas, gdy energia wiązania cząsteczek adsorbatu jest nie mniejsza niż ok. 1 eV. Może ona osiągać nawet wartość ok. 3 eV [112].

Oddziaływanie sił powierzchniowych w procesie chemisorpcji na zaadsorbowane fizycznie cząsteczki powoduje drastyczne przemieszczenie elektronów w obrębie cząsteczki. Utworzone nowe wiązania z powierzchnią ciała stałego zawsze są w pewnym stopniu spolaryzowane, ciepło chemisorpcji jest znacznie większe niż adsorpcji fizycznej, chemisorpcja jest procesem wolniejszym niż proces tworzenia warstwy fizycznie zaadsorbowanej. Chemisorpcja stanowi zasadniczy etap przygotowujący cząsteczkę do reakcji; cząsteczka często bardziej przypomina produkt, w który się przekształci, niż wolną cząsteczkę. Warunkiem reakcji cząsteczki na stałej powierzchni jest jej uprzednia chemisorpcja. Energia wiązania chemisorpcyjnego ma wartość bliską energii wiązania chemicznego w swobodnych cząsteczkach. I tak ciepło chemisorpcji zawarte jest w przedziale od 50 do 800 kJ/mol. Ten duży zakres wartości wskazuje na indywidualną specyfikę chemisorpcji różnych układów adsorbat – adsorbent. Ze względu na to, że chemisorpcja wiąże się z występowaniem sił chemicznych bliskiego zasięgu, ogranicza się ona zwykle do warstwy jednocząsteczkowej. Niemniej pod wyższymi ciśnieniami gazu i przy wyższych stężeniach adsorbatu w cieczy w umiarkowanie niskiej temperaturze na pierwszej warstwie chemisorpcyjnej mogą się tworzyć następne warstwy: fizysorpcyjne lub/i słabo związane chemisorpcyjne o różnorodnym charakterze. Cząsteczki chemisorbowane mają bardzo ograniczoną ruchliwość na powierzchni adsorbenta – jest to adsorpcja zlokalizowana.

W procesie chemisorpcji cząsteczka adsorbatu może zdysocjować na atomy składowe i/lub rodniki, które ulegają chemisorpcji. Proces ten nazywany jest chemisorpcją dysocjacyjną. Jeśli cząsteczki zaadsorbowane mają taką samą formę jak cząsteczki adsorbatu, używa się terminu „chemisorpcja asocjacyjna”. Niektóre adsorbaty mogą wykazywać chemisorpcję dysocjacyjną i asocjacyjną na tym samym metalu, przy czym wyższa temperatura sprzyja tej pierwszej formie. Zjawisko chemisorpcji dysocjacyjnej można wyjaśnić obecnością na

powierzchni adsorbenta niewysyconych wiązań metalicznych. W przypadku adsorpcji wodoru dwa sąsiednie atomy metalu oddziałują z cząsteczką wodoru. Chemisorpcja dysocjacyjna jest termodynamicznie możliwa, jeśli energia dwóch powstających wiązań atom metalu – atom wodoru jest większa od energii dysocjacji swobodnej cząsteczki wodoru, tzn. $2E(M-H) > E(H-H)$. Metale przejściowe są szczególnie aktywne w chemisorpcji. W procesie tym zmieniają się ich właściwości magnetyczne i elektryczne. Aktywność tę można wyjaśnić obecnością niesparowanych elektronów *d* w metalu i ich udziałem w tworzeniu silnych wiązań chemisorpcyjnych. Większość informacji zawierają krzywe energii potencjalnej dla obu rodzajów adsorpcji. Rozważania będą dotyczyły adsorpcji wodoru na niklu, można je jednak uogólnić do innych układów adsorbat – adsorbent. Krzywe te są przedstawione za Bondem na rys. 86 [113].



Rys. 86. Krzywe energii potencjalnej dla adsorpcji wodoru na niklu oraz obrazowe przedstawienie stanów zaadsorbowanych [113]

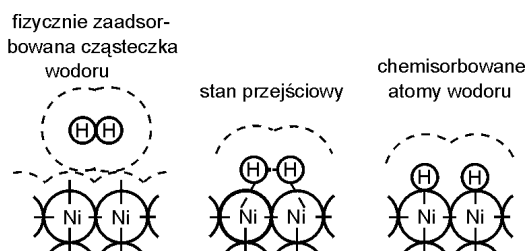
Linia pozioma reprezentuje zerową energię potencjalną, na której znajduje się cząsteczka adsorbentu oddalona od powierzchni adsorbenta. Energia potencjalna adsorbentu zmienia się przy zbliżeniu się do powierzchni. Procesowi

adsorpcji fizycznej odpowiada krzywa P. Ciepło fizysorpcji ΔH_f jest małe, nie wykazuje też energii aktywacji, jego minimum jest dość odległe od powierzchni wyznaczonej płaszczyzną wyznaczoną przez jądra niklu. Odległość ta jest w przybliżeniu równa 0,32 nm. Krzywa C dotyczy chemisorpcji przebiegającej według równania:



W związku z tym krzywa ta zaczyna się na wysokości D_{HH} (434 kJ) powyżej linii zerowej energii potencjalnej. Gdy para atomów zbliża się do powierzchni, następuje ich stabilizacja przez utworzenie wiązania chemisorpcyjnego, w związku z czym energia potencjalna maleje: głębokość minimum odpowiada ciepłu chemisorpcji, które wynosi ok. 125 kJ/mol przy małym pokryciu powierzchni, a odległość tego minimum od powierzchni jest równa 0,16 nm.

Jak więc widzimy, energia aktywacji chemisorpcji E_{ch} odpowiada przecięciu się dwóch krzywych powyżej zera energii potencjalnej: wartość tej energii zależy od odległości minimów tej energii na powierzchni, a więc także od wielkości promieni adsorbowanego atomu i cząsteczki. Chemisorpcja może jednak zachodzić również w przypadku, gdy cząsteczka wodoru nie otrzyma energii potrzebnej do jej rozpadu na atomy: energia ta jest bardzo duża i potrzebna byłaby wysoka temperatura do wytworzenia takiego stężenia atomów wodoru, by nastąpiła szybka chemisorpcja. Znaczenie adsorpcji fizycznej polega na tym, że umożliwia ona cząsteczce wodoru dotarcie w pobliże powierzchni bez pobierania większej ilości energii; wówczas w punkcie przecięcia krzywych następuje przejście od adsorpcji fizycznej do chemicznej. Jest to właśnie stan przejściowy chemisorpcji, przedstawiony obrazowo na rys. 87.



Rys. 87. Chemisorpcja cząsteczki wodoru [113]

7.3. ROLA ADSORPCJI W SMAROWANIU GRANICZNYM, ZWILŻANIE POWIERZCHNI CIAŁA STAŁEGO

Przechodząc do tarcia granicznego, ilość zaadsorbowanego składnika środka smarowego w powierzchniowej warstwie adsorpcyjnej zależy również od jego stężenia w środku smarowym, jego zdolności adsorpcyjnej i temperatury. Podwyższenie temperatury powoduje najpierw dezorganizację warstwy adsorpcyjnej, dalszy jej wzrost powoduje jej desorpcję. Adsorpcja ma istotny wpływ na kinetykę reakcji tribochemicznych, gdyż w jej wyniku zachodzi transport substratu (substratów) na powierzchnię tarcia. Szybkość i wielkość adsorpcji oraz trwałość warstwy adsorpcyjnej decyduje o szybkości reakcji tribochemicznych.

W węzle tarcia składniki środka smarowego adsorbują się również na stałych produktach zużycia i rozkładu środka smarowego (np. sadza), co prowadzi do obniżenia stężenia niektórych składników w środku smarowym. W przypadku niektórych dodatków uszlachetniających powoduje to obniżenie ich efektywności działania.

Znaczenie adsorpcji w smarowaniu granicznym można w pełni docenić analizując jej wpływ na współczynnik tarcia, zużycie i temperaturę krytyczną (przejściową). Generalnie jakość tego smarowania zależy od szybkości, wielkości adsorpcji i trwałości warstwy adsorpcyjnej na powierzchniach tarcia.

Z wcześniejszych rozważań wynika, że obniżenie tarcia i zużycia powierzchni tarcia uzyskuje się w wyniku utworzenia na niej warstw granicznych. Współpracujące powierzchnie mogą być pokryte trzema rodzajami warstw granicznych. Są to:

- warstwa fizysoorpcyjna składników środka smarowego;
- warstwa chemisorpcyjna i produktów reakcji tribochemicznych dodatków uszlachetniających środków smarowych;
- produkty rozkładu składników środka smarowego na powierzchniach styku tworzące warstwy fizysoorpcyjne i/lub chemisorpcyjne.

Szybkość procesu chemisorpcji i tworzenia warstw reakcyjnych zależy między innymi od stężenia dodatku uszlachetniającego środka smarowego na powierzchni tarcia. Zatem im więcej i silniej związanego dodatku na powierzchni, tym większa jego chemisorpcja i większa efektywność działania, szczególnie w przypadkach wysokich nacisków. Stąd efektywność działania dodatków zależy od wielkości ich adsorpcji, siły ich wiązania z powierzchnią tarcia, czyli powiązana jest ona z ich fizycznymi i chemicznymi współoddziaływaniami z powierzchnią w procesie ich tworzenia, oraz od sił kohezji między zaadsorbowanymi cząsteczkami. Są dwa spojrzenia na rolę współoddziaływania ciecz – ciało stałe w tarcu granicznym:

1) ciecz adsorbuje się na powierzchni, tym samym obniżając energię powierzchniową i tendencję do adhezji; utworzona warstwa fizyso-rpcyjna i/lub reakcyjna stanowi barierę do tworzenia połączenia adhezyjnego;

2) adsorpcja i reakcje tribochemiczne wpływają na efekty mechanochemiczne i zmiany w składzie części warstwy wierzchniej blisko powierzchni.

Efekty mechanochemiczne zmieniają właściwości fizyczne, przede wszystkim twardość powierzchni ciał stałych. Spowodowane jest to procesami fizycznymi to jest zwilżaniem ciała stałego cieczą i adsorpcją związków powierzchniowo czynnych. Te zmiany silnie wpływają na deformację powierzchni ciała stałego, podnoszą plastyczność powierzchni.

Z adsorpcją substancji powierzchniowo czynnych związane jest niszczenie powierzchni w wyniku wzrostu ciśnień wewnątrz szczelin, w następstwie występowania wysokich nacisków w styku tarciovym. Zjawisko to zwane jest efektem Rehbintera [114]. Dla niemetalicznych powierzchni efekt ten bardziej zależy od wpływu adsorpcji na zachowanie się bliskopowierzchniowych dyslokacji niż od obniżenia energii powierzchniowej ciała stałego [115].

Gdy ciało stałe jest zanurzone w cieczy w wyniku pojawiającego się współdziałania ciecz – ciało stałe, następuje jego zwilżanie cieczą i potem adsorpcja, co jest spowodowane siłami przyciągania pomiędzy cząsteczkami cieczy i aktywnymi miejscami powierzchni ciała stałego. Dla lepszego zrozumienia i omówienia zagadnień związanych z wzajemnym oddziaływaniem cieczy smarowej i jej składników ze stałą powierzchnią tarcia należy wprowadzić wielkości termodynamiczne istotne dla tego oddziaływania. Zagadnienia związane z pomiarami termodynamicznymi zwilżania szczegółowo omówione są w pracy Partyki i współpracowników [116]. Najważniejszym parametrem w zwilżaniu powierzchni ciała stałego jest entalpia swobodna (energia swobodna Gibbsa).

Entalpia (H) i swobodna entalpia (G) układu są określone wzorem:

$$G = H - TS \quad (189)$$

gdzie:

S – entropia,

T – temperatura.

Ponieważ entalpia swobodna Gibbsa powierzchni jest równa energii powierzchniowej, zatem zmianę entalpii wyraża następująca zależność:

$$\Delta H = \Delta\gamma - T \frac{\Delta\gamma}{\Delta T} \quad (190)$$

Z wcześniej omawianej adhezji, energia adhezji określana jest wzorem (44) i równa jest pracy adhezji:

$$\Delta\gamma = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} = W_{(AB)}$$

Jej obliczenie dla adhezji dwóch ciał stałych jest niemożliwe, natomiast jest możliwe dla układu dwufazowego dwóch cieczy lub dla cieczy i ciała stałego. Praca adhezji dla układu ciecz – ciało stałe równa się:

$$W_{A(SL)} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\Theta) + \Pi_0 \quad (191)$$

gdzie:

Θ – kąt zwilżania;

γ – energia powierzchniowa; oznaczenia S , L , V odnoszą się do fazy stałej (S), ciekłej (L) i gazowej (V); energia powierzchniowa cieczy jest równa jej napięciu powierzchniowemu;

$\Pi_0 = \gamma_S - \gamma_{SV}$ – ciśnienie powierzchniowe spowodowane adsorpcją par cieczy.

Pierwsze spojrzenie na zjawisko zwilżania pozwala rozróżnić dwa przypadki. Jeśli ciecz tworzy na powierzchni kroplę, można uważać, że jej zwilżanie jest niecałkowite i scharakteryzowane jest ono przez kąt zwilżania Θ i opisane równaniem Younga:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\Theta \quad (192)$$

Jeśli ciecz pokrywa ciało stałe całkowicie, równanie Younga przyjmuje formę:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV} \quad (193)$$

Równania (192 i 193) są mało informacyjne. Jeśli równanie (192) daje informację o dynamice zwilżania, to nie daje dokładnych informacji o energiach powierzchniowych ciała stałego (γ_S). Nawet w przypadku znajomości kąta zwilżania, który można mierzyć w miarę dokładnie, wartość γ_S jest nieznaną. Ciało stałe o wysokiej energii powierzchniowej zwilżane jest bez utworzenia kropli, natomiast na ciele stałym o niskiej energii ciecz tworzy krople. Wysoka energia powierzchniowa ciała stałego znaczy, że $\gamma_S > \gamma_L$.

Zmianę entalpii adhezji można obliczyć z ciepła zwilżania równego entalpii imersji. Entalpia imersji jest proporcjonalna do entalpii swobodnej, tj. różnicy pomiędzy stanem ciało stałe – ciecz a ciałem stałym. Zakładając, że energia swobodna powierzchni jest równa napięciu powierzchniowemu ($G = \gamma$), można zdefiniować entalpię swobodną imersji równaniem:

$$\Delta_{imm}G = \gamma_{SL} - \gamma_S \quad (194)$$

gdzie:

γ_{SL} – napięcie powierzchniowe międzyfazy ciało stałe – ciecz (SL),

γ_S – energia powierzchniowa ciała stałego (S) w próżni.

Entalpię imersji liczy się dla trzech różnych stanów powierzchni ciała stałego. Jeśli ciało stałe jest całkowicie odgazowane i następnie zanurzone w cieczy, to entalpia imersji jest opisana równaniem:

$$-\Delta_{imm}H = \gamma_S - \gamma_{SL} - T\left[\frac{\partial(\Delta_{imm}G)}{\partial T}\right]p \quad (195)$$

gdzie:

p – ciśnienie par cieczy.

W drugim przypadku, kiedy przed zanurzeniem w cieczy na ciele stałym jest zaadsorbowane n moli cieczy, wtedy

$$-\Delta p H = \gamma_{ef} - \gamma_{SL} - T\left[\frac{\partial(\gamma_{ef} - \gamma_{SL})}{\partial T}\right]p \quad (196)$$

gdzie:

γ_{ef} – napięcie powierzchniowe na powierzchni ciała stałego częściowo pokrytej parami cieczy,

p w Δp – oznacza, że dotyczy to stanu niecałkowitego pokrycia powierzchni parami cieczy.

W trzecim przypadku ciśnienie pary cieczy nad ciałem stałym przed imersją jest prawie równe ciśnieniu otaczającemu. Wtedy występuje pełne nasycenie powierzchni parami cieczy, występuje pełna warstwa cieczy na powierzchni i jej pełne zwilżenie, entalpia imersji wtedy równa się:

$$\begin{aligned} -\Delta H_{imm} = \Delta_w H &= \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - T\left[\frac{\partial(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\partial T}\right]p = \\ &= \gamma_{LV} - T\left(\frac{\partial\gamma_{LV}}{\partial T}\right)p = H_L \end{aligned} \quad (197)$$

gdzie:

H_L – entalpia powierzchniowa cieczy,

ΔH_{imm} jest w tym przypadku nazywana entalpią zwilżania imersyjnego i jest oznaczana również $\Delta_w H$.

Dodając równanie (195) do (197), otrzymujemy:

$$\Delta_{adh}H = W_{adh} - T \left[\frac{\partial \Delta \gamma}{\partial T} \right] p - T \left(\frac{\partial \gamma_{LV}}{\partial T} \right) p \quad (198)$$

gdzie:

W_{adh} – energia adhezji,

$\Delta_{adh}H$ – entalpia adhezji,

$\Delta \gamma = \gamma_S - \gamma_{SL}$.

W równaniu (198) wszystkie wartości z wyjątkiem $\frac{\partial \Delta \gamma}{\partial T}$ są możliwe do ustalenia.

Dla ciała stałego o dużej energii powierzchniowej praca adhezji opisana jest wzorem:

$$W_{adh} = 2\gamma_{LV} + \Pi_0 \quad (199)$$

gdzie:

Π_0 – jak w równaniu (191).

Wartość Π_0 można obliczyć, znając izotermę adsorpcji:

$$\Pi_0 = (RT / A_{sp}) \int_0^{P_0} (n/w) d \ln P \quad (200)$$

gdzie:

P – ciśnienie fazy gazowej,

P_0 – ciśnienie nasycenia,

n – ilość zaadsorbowanego gazu w molach,

A_{sp} – powierzchnia właściwa ciała stałego,

w – masa ciała stałego.

Praca adhezji zależy nie tylko od cieczy (γ_{LV}) ale również od ciała stałego. Gdy ciało stałe ma dużą energię powierzchniową, to Π_0 jest duże i zachodzi całkowite zwilżenie ($\cos \Theta = 1$). Dla ciała stałego o niskiej energii powierzchniowej Π_0 dąży do zera, stąd:

$$W_{adh} = \gamma_{LV} (\cos \Theta + 1) \quad (201)$$

W pierwszym etapie zachodzi adhezja pary cieczy na ciele stałym, wtedy energia swobodna układu, w którym zachodzi adhezja na ciele stałym pary cieczy (adsorpcja), jest równa:

$$-\Delta G = \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (202)$$

W drugim etapie przebiega adhezja cieczy na powierzchni ciała stałego pokrytego parami tej cieczy, entalpia swobodna jest wtedy równa:

$$-\Delta G = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (203)$$

Drugi etap jest zależny tylko od cieczy. W adhezji cieczy na ciele stałym istotny jest etap pierwszy. Energia swobodna adsorpcji może być liczona z izotermi adsorpcji i z pomiarów ciepła imersji.

W wielu pracach zajmowano się badaniem grubości i cząsteczkowej orientacji warstwy adsorpcyjnej w warunkach statycznych. Warstwy te są uporządkowane w fazę przejściową między stanem krystalicznym a ciekłym. Mechaniczne właściwości statycznej, adsorpcyjnej warstwy były badane przez bardzo czułe pomiary sił. Ciecze będące blisko molekularnie gładkiej powierzchni ciała stałego są uporządkowane w upakowaną monowarstwę. Pomiedzy dwoma powierzchniami rozdzielonymi warstwą cieczy występuje oscylacyjne przyciąganie i odpychanie; siły te maleją z odległością od powierzchni i działają jako statyczne bariery, przeciwdziałając stykowi powierzchni. W warunkach dynamicznych efektywność warstwy granicznej zależy od wielkości i szybkości adsorpcji, desorpcji i jej przestrzennej budowy; warstwy graniczne nie spełniają równania Reynoldsa [82]. Opublikowane modele teoretyczne i doświadczalne smarowania granicznego nie zawsze dostatecznie dobrze oddają rzeczywistość.

Wartości współczynników tarcia i zużycia obliczone według tych modeli są zbliżone do wartości uzyskanych doświadczalnie w tarcu granicznym przeprowadzonym tylko w łagodnych warunkach. (Krytyczne omówienie modeli teoretycznych tarcia granicznego są przedstawione w książce Hebby i Wachala [1] na stronach 223–234).

Opublikowane modele teoretyczne smarowania granicznego oparte są tylko na fizysorpcji, brak modeli opartych na warstwach chemisorpcyjnych; wynika to z narastania złożoności zjawisk przy przejściu od adsorpcji fizycznej do chemicznej. W znanych modelach uwzględnia się stopnie pokrycia powierzchni adsorbentem, z których przewiduje się tarcie i zużycie. Ciepła adsorpcji są miarą siły wiązania cząsteczek z powierzchnią tarcia. Cząsteczki adsorbujące się mocniej na powierzchni mają również większą szybkość adsorpcji. W omawianych rozważaniach dyfuzja adsorbentu do powierzchni odgrywa też dużą rolę. Modele te nie uwzględniały jednak roli sił kohezji pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi cząsteczek dodatku zaadsorbowanego na powierzchni tarcia. Siły te odgrywają dużą rolę w trwałości warstwy adsorpcyjnej dodatków. W ogóle modele nie uwzględniają wpływu nacisków na wielkość adsorpcji dodatków na powierzchni tarcia.

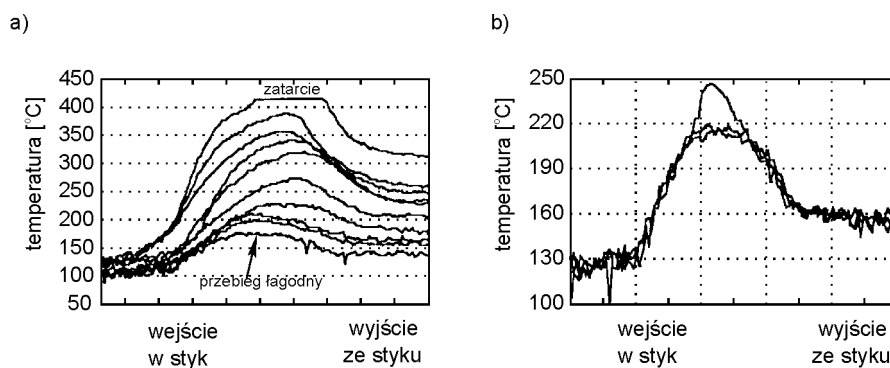
Beltzer i Jahanmir [117, 118] podali następane modele tarcia granicznego, uwzględniając w nim rolę sił dyspersyjnych występujących pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi w strukturze zaadsorbowanej monowarstwy. W modelach tych podali ilościowe zależności pomiędzy współczynnikiem tarcia i następującymi własnościami dodatku: entalpią topnienia, długością łańcucha, symetrią łańcucha i rozpuszczalnością w węglowodorowym medium.

Wpływ temperatury na trwałość warstw adsorpcyjnych w tarcu granicznym jest bardzo istotny, wzrost temperatury powoduje kolejno rozerwanie sił kohezji cząsteczek łańcuchów organicznych, zakłócenie uporządkowania warstwy adsorpcyjnej, desorpcję cząsteczek dodatku z powierzchni oraz rozkład zaadsorbowanych substancji.

Temperatura przejściowa, zwana też krytyczną, przy której występuje zacieranie powierzchni tarcia, osiągana jest przy zaistnieniu odpowiedniego obciążenia i prędkości, kiedy opory tarcia gwałtownie rosną. Mechanicy uważają, że temperatura krytyczna jest osiągana wtedy, gdy warstwa graniczna traci swoją efektywność lub spadek lepkości środka smarowego jest tak wysoki, że niezbędna grubość filmu hydrodynamicznego nie może być osiągnięta. Stąd pogląd mechaników, że występowanie smarowania hydro- i elastohydrodynamicznego jest najodpowiedniejsze w przeciwdziałaniu zużyciu i zatarciu, a dalej najważniejsze jest projektowanie i właściwa praca węzła tarcia. W rozważaniach tych nie jest brany pod uwagę wpływ reakcji tribochemicznych przebiegających w styku tarciovym na wystąpienie temperatury krytycznej.

Temperatura krytyczna wyliczona z równania Arrheniusa opisującego reakcje chemiczne w styku tarciovym jest ok. 100 °C wyższa od temperatury liczonej modelem mechanicznym [110]. Wzrost temperatury krytycznej w mikroobszarze tarcia powoduje szereg zmian fizykochemicznych. Stwierdzono, że czasem występują dwie temperatury krytyczne. Uważa się, że pierwsza temperatura krytyczna związana jest z dezorganizacją warstwy adsorpcyjnej, a druga temperatura krytyczna – z desorpcją składnika środka smarowego i zależy silnie od warunków tarcia oraz właściwości powierzchni tarcia.

Temperatura krytyczna, jak już wspomniano, zależy od obciążenia powierzchni tarcia, ponadto od chropowatości oraz od rodzaju dodatku uszlachetniającego i jego stężenia w oleju. Temperatura krytyczna bardzo wzrasta, gdy w środku smarowym występują dodatki przeciwzużyciowe i przeciwwzatarciowe. Przykładowo, na rys. 88a i 88b [119] przedstawione są krzywe wzrostu temperatury w styku tarciovym kuli stalowej i płytki szafirowej przy różnych obciążeniach dla czystego heksadekanu (a), heksadekanu zawierającego 0,1% kwasu stearynowego (b). W pierwszym przypadku zatarcie występuje przy 420 °C i ciśnieniu – 1,77 GPa. Kwas stearynowy bardzo silnie obniżał maksymalną temperaturę styku. Przy ciśnieniu 2,39 GPa najwyższa wartość temperatury styku była ok. 245 °C i nie wystąpiło zatarcie.



Rys. 88. Wzrost temperatury powierzchni w styku z udziałem warstwy n-heksadekanu (a), 0,1% roztworu kwasu stearynowego w n-heksadekanie (b) [119]

Widać, że oddziaływanie dodatków przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych nie tylko kompensuje występujący przy wzroście temperatury spadek lepkości środka smarowego, ale wytworzona warstwa graniczna w reakcji tribochemicznej skutecznie może zapobiegać zatarciu.

Obliczone wartości ciepła adsorpcji z eksperymentu tarcowego różnymi podanymi modelami różnią się między sobą znacznie i przewyższają wyniki ciepła adsorpcji oznaczonych innymi metodami (np. mikrokalorymetrycznymi). Tłumaczono to faktem, że powierzchnia jest energetycznie heterogeniczna i na powierzchni tarcia adsorpcja cząsteczek zachodzi na miejscach o znacznie wyższej energii powierzchniowej, które nie występują na powierzchniach ciał stałych używanych w pomiarach mikrokalorymetrycznych, w warunkach statycznych. Innym powodem może być niedoszacowanie temperatury w styku tarcowym lub niedokładne założenie w obliczeniach stopnia pokrycia powierzchni cząsteczkami dodatku. Duży wpływ na liczoną wartość ciepła adsorpcji może mieć obecność tlenu i/lub wody w atmosferze, w której prowadzi się eksperyment tribologiczny. Opublikowane w literaturze [120, 121] wzory na obliczenie temperatury krytycznej i innych wartości tribologicznych nie uwzględniają roli ciśnienia przypowierzchniowego oleju występującego w styku tarcowym.

Model Langmuira [122] ujmuje zależność stężenia zaadsorbowanych cząsteczek środka smarowego (stopień pokrycia Θ) od temperatury powierzchni i ciśnienia w warstwie oleju.

$$\Theta = \frac{F}{F + \frac{K_b T}{h} \frac{2\pi m_a K_b T}{h^2} \exp\left\{\frac{-\Delta H^0}{K_b T}\right\}} \quad (204)$$

gdzie:

$$F = \frac{P_h}{\sqrt{2\Pi m_a K_b T}},$$

ΔH^0 – zmiana ciepła adsorpcji,

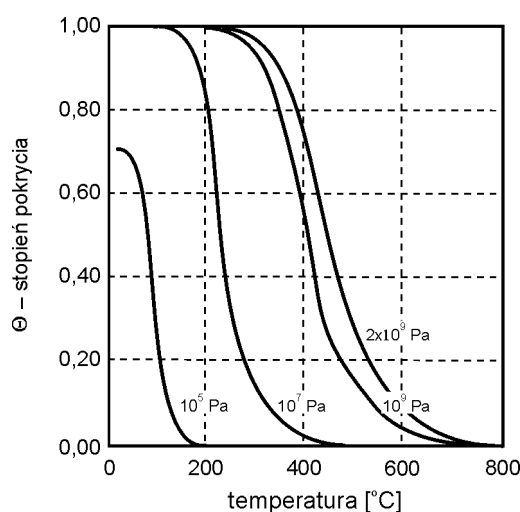
h – stała Plancka,

K_b – stała Boltzmana,

m_a – masa adsorbentu,

P_h – ciśnienie środka smarowego.

W wyższych temperaturach i przy wyższych ciśnieniach stopień pokrycia powierzchni cząsteczkami adsorbentu jest znacznie wyższy niż by to wynikało z desorpcji przy podwyższeniu temperatury. Widać to wyraźnie na rys. 89, który przedstawia teoretycznie obliczone zależności (według modelu Langmuira) stopni pokrycia (Θ) od temperatury dla kilku ciśnień dla poli- α -olefiny (PAO) [123].

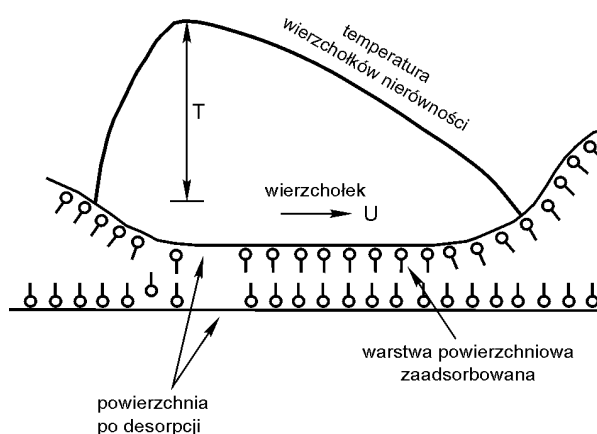


Rys. 89. Stopień pokrycia powierzchni przez PAO dla różnych temperatur i ciśnień [123]

Przy ciśnieniu atmosferycznym (10^5 Pa) występuje temperatura krytyczna przy ok. 150 °C, która jest bliska temperaturze krytycznej znalezionej przez wielu badaczy; rośnie ona znacznie ze wzrostem ciśnienia, przy ciśnieniu 10^7 Pa wynosi ok. 250 °C.

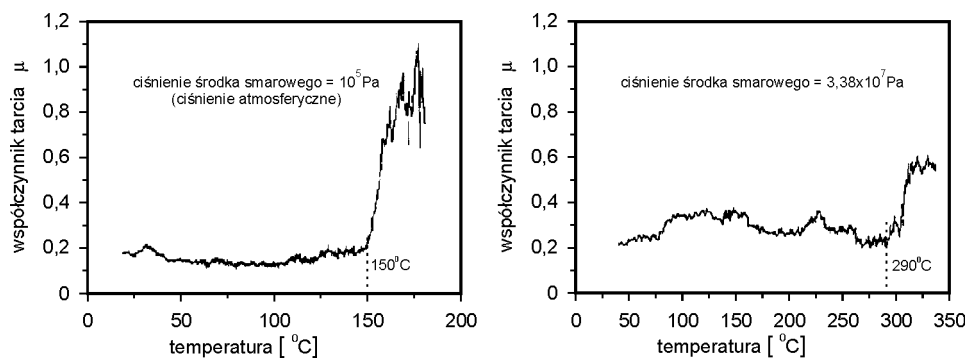
Rysunek 90 przedstawia termiczne zniszczenie powierzchniowej warstwy adsorpcyjnej środka smarowego na nierówności powierzchni tarcia.

Lee i Cheng [124] doświadczalnie potwierdzili swoją teorię temperaturowo-ciśnieniową procesu zacierania na specjalnie zaprojektowanym i wykonanym urządzeniu tarciovym.



Rys. 90. Schemat przedstawiający termiczne przerwanie warstwy granicznej [124]

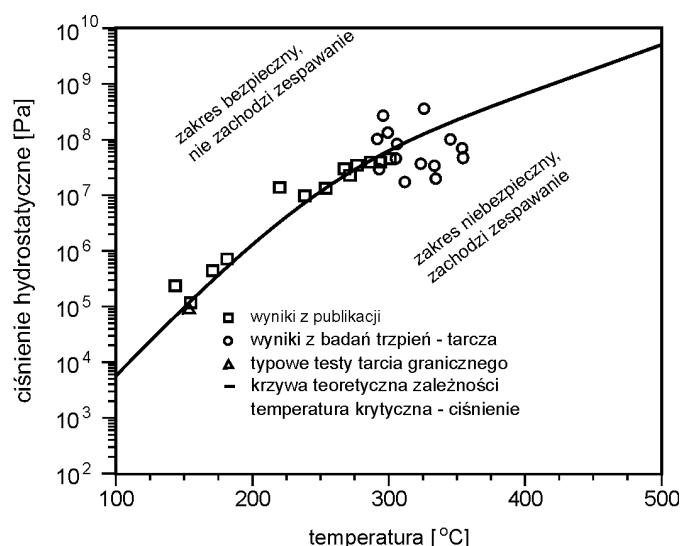
Wyniki badań zaprezentowano na rys. 91, który przedstawia zależność współczynnika tarcia od temperatury przy dwóch ciśnieniach; widać, że przy podwyższeniu ciśnienia skokowo zwiększenie współczynnika tarcia występuje przy wyższej temperaturze.



Rys. 91. Zmiany współczynnika tarcia w funkcji temperatury dla dwóch ciśnień [124]

Wzrost ciśnienia 338 razy spowodował wzrost temperatury krytycznej o 130 °C.

Na rys. 92 przedstawione są, jako linia ciągła, wyniki temperatur krytycznych obliczone teoretycznie według modelu Langmuira i uzyskane doświadczalnie.



Rys. 92. Zależność wyników zespawania obliczonych teoretycznie i uzyskanych na różnych urządzeniach tarciovych [124]

Linia ciągła rozgranicza strefę bezpieczną (powyżej linii) i niebezpieczną, w której zachodzi zacieranie powierzchni styku tarciovego. Wyniki eksperymentu potwierdzają teorię, która przewiduje zwiększenie temperatury krytycznej przy wzroście ciśnienia. Temperatury krytyczne wzrastają monotonicznie ze wzrostem ciśnienia środka smarowego. Dla oleju mineralnego temperatura krytyczna wzrasta od 150 do 303 °C przy odpowiednim wzroście ciśnienia w oleju od 10^5 do $3,8 \times 10^7$ Pa.

7.4. MECHANIZM TWORZENIA WARSTW GRANICZNYCH I ICH WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE

Z dotychczasowych badań i rozważań wynika, że głównie zaadsorbowana monowarstwa jest odpowiedzialna za obniżenie oporów tarcia i zużycia. Brak jest jednoznacznej opinii o roli i istnieniu wielowarstwowych warstw adsorpcyjnych. Wyrażane są poglądy, że uporządkowanie warstw adsorpcyjnych o strukturze quasi-kryształicznej sięga dziesiątek warstw, dalej

ciecz jest w stanie smektycznym. Nieznana jest organizacja polarnych cząsteczek w wielowarstwie. Istnieją przypuszczenia, że są one zbudowane z kolejnych dwuwarstw zbudowanych z dodatków w układach „głowa – ogon”.

Trwałość warstw może być podwyższona w wyniku tworzenia równoległe warstw polimerów, tzw. „tarciovych”, przeniesienia metalu bardziej miękkiego na bardziej twardy lub tworzenia warstw metalicznych w zjawisku selektywnego przeniesienia. Zwiększenie trwałości warstwy, w porównaniu do warstwy zaadsorbowanej fizycznie, jest osiągnięte również w wyniku powstawania warstwy chemisorpcyjnej i reakcyjnej. Warstwy reakcyjne posiadają wysokie właściwości sprężyste i dużą wytrzymałość na przerwanie, wytrzymują obciążenia rzędu setek MN/m². Trwałość warstwy granicznej zależy od składu chemicznego, struktury, stanu i stopnia rozwinięcia powierzchni warstw wierzchnich współpracujących elementów trących, składu chemicznego czynnika smarującego oraz warunków zewnętrznych (atmosfera, temperatura, naciski). W praktyce bardzo często smarowanie graniczne występuje w obecności tlenu atmosferycznego, a wtedy na powierzchni tarcia powstają tlenki metali. Produkty tribochemicznych reakcji utlenienia, stany warstw adsorpcyjnych – fizysorbowane, chemisorbowane i reakcyjne razem wzięte – określają stan powierzchni warstwy granicznej. Jeśli uwzględnimy jeszcze fakt, że jest to układ dynamiczny, wrażliwy w czasie procesu tarcia na czynniki zewnętrzne, widać, że określenie roli poszczególnych form warstwy granicznej i procesów ich tworzenia nie jest rzeczą łatwą. Na proces ich tworzenia mają wpływ zjawiska fizykochemiczne występujące w styku tarciovym.

W styku tarciovym dwóch powierzchni w tarciu granicznym dochodzi do styku warstw granicznych, które stanowią powierzchnią część warstw wierzchnich. Zbudowana jest ona z zaadsorbowanych lub chemicznie związanych z powierzchnią tarcia związków chemicznych pochodzących z otaczającego ośrodka gazowego lub ciekłego. Patrząc na warstwę graniczną od strony środka smarowego, widzimy, że jest ona odrębną fazą składników środka smarowego lub powstałych z niej produktów chemicznych, tworzącą się w strefie przyściennej ciała stałego, różniącą się właściwościami i składem od „objętościowej” części środka smarowego.

Adsorpcja fizyczna, chemisorpcja i tworzenie warstw reakcyjnych są ściśle uzależnione od wielu czynników występujących w styku tarciovym.

Rola adsorpcji jest dominująca w tworzeniu warstwy granicznej, poprzez jej właściwości tribologiczne oraz przez fakt, że determinuje ona jej przemiany chemisorpcyjne i tworzenie prostych produktów reakcji tribochemicznych.

Pionierskie badania nad warstwami granicznymi powstającymi z udziałem kwasów i alkoholi tłuszczowych oraz parafin prowadzili, poczynając od lat

dwudziestych, Hardy, Bowden i Tabor. Prace te są szczegółowo omówione w książce Hebby i Wachala [1] (s. 200–205).

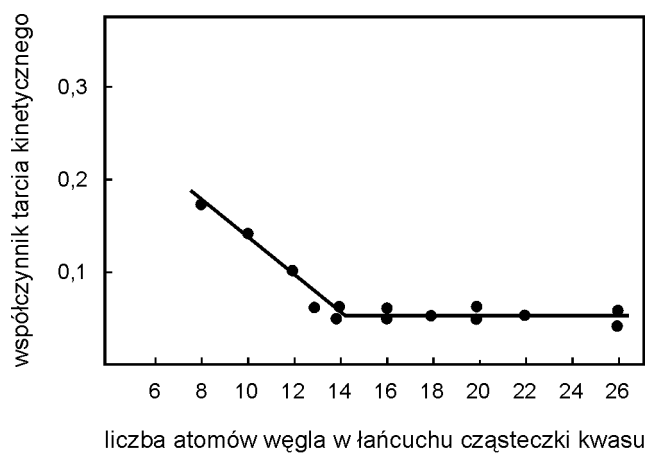
Mori i Imazumi [125], badając adsorpcję w warunkach dynamicznych wybranych związków organicznych na świeżej powierzchni stali, stwierdzili, że silnie adsorbowane fizycznie i chemicznie są benzen, 1-heksen, propionian metylu i disulfid dietylu, słabiej kwas propionowy, propyloamina, trimetylowy fosforan i fosforyn. Nie adsorbują się węglowodory nasycone łańcuchowe i cykliczne. Jak widać, wielkość adsorpcji związków w tych warunkach nie zawsze zależy od ich polarności. Autorzy sugerują, że w dynamicznych warunkach, przy ciągle odnawianej przez skrawanie powierzchni metalu, chemisorpcja dla najaktywniejszych badanych związków przebiega już w temperaturze pokojowej. Zdolność do adsorpcji zależy od twardości kwasów i zasad; najłatwiej adsorbują się fizycznie i chemicznie miękkie zasady (disulfid, benzen, 1-heksen) na miękkich kwasach (metale), gorzej adsorbują się i reagują z sobą twarde zasady (kwasy organiczne, aminy) z miękkimi kwasami.

Zwykle tribologiczne właściwości monowarstw są charakteryzowane przez pomiary współczynników tarcia. Lepiej jest jednak charakteryzować je poprzez ich wytrzymałość na ścinanie lub średnie naprężenia ścinające występujące w styku. Dla pełnej oceny właściwości warstwy granicznej niezbędna jest znajomość następujących parametrów:

- mechanicznych:
 - rozkład nacisków na powierzchni styku (często podawane uśrednienie nacisku niewłaściwie nazywanego ciśnieniem) i określenie rodzaju styku: sprężysty, sprężystoplastyczny lub plastyczny,
 - względna szybkość ślizgania powierzchni tarcia (konceptcja szybkości ścinania jest trudna do zdefiniowania, kiedy „cieczą” ścinaną jest tylko zwykle wysoko uporządkowana monowarstwa),
 - temperatura styku,
 - mikrogeometria (chropowatość) powierzchni tarcia;
- fizykochemicznych:
 - natura monowarstw,
 - natura materiałów tarcia: chemiczny skład i struktura, ale również moduły Younga i przepływy naprężeń.

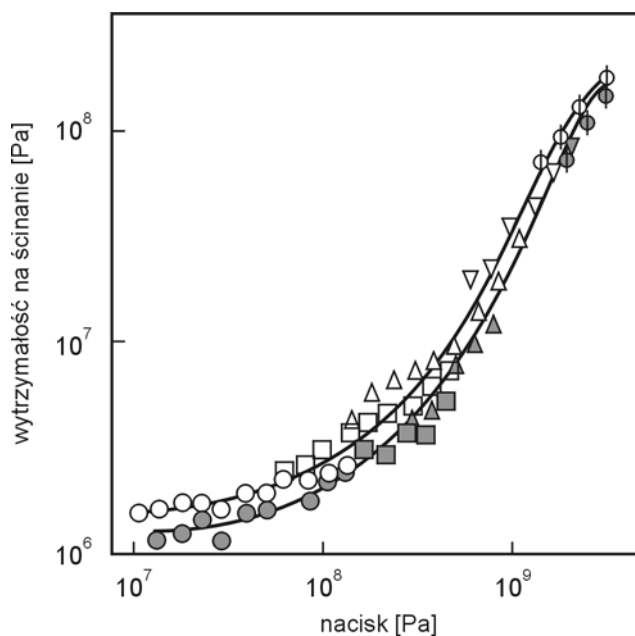
Niestety, przeważnie brak jest tych danych w publikowanych pracach, stąd trudno w pełni ocenić wyniki badań eksperymentalnych.

Na rys. 93 [126] widać, że kinetyczny współczynnik tarcia maleje z wydłużeniem długości łańcucha węglowodorowego kwasów tłuszczowych tworzących monowarstwę, przy $C > 14$ ustala się on na najniższej niezmienniej wartości. Wynika to z występowania sił kohezji pomiędzy łańcuchami organicznymi kwasów, która rośnie z ich wydłużaniem.



Rys. 93. Wpływ długości łańcucha na kinetyczny współczynnik tarcia [126]

Naprężenie ścinające monowarstwy zmienia się w funkcji średniego nacisku zastosowanego w styku, jak to widać na rys. 94 [127].



Rys. 94. Zależność wytrzymałości na ścinanie od nacisku w styku dla warstw stearynianu wapnia (oznaczenia niezaczernione – 1, 3 i 5 warstw, oznaczenia zaczernione – 13 warstw); odpowiednie naciski uzyskiwano kombinacją różnych mas (od 20 do 40 g) i średnicy trzpienia: ○● – 2,4 mm, □■ – 0,4 mm, △▲ – 0,1 mm, ▼∇ – 40 mm, ϕ♣ – 3,7 mm [127]

Zauważmy, że:

- nie występuje proporcjonalna zależność wytrzymałości na ścinanie od nacisku;
- liczba kolejnych warstw stearynianu wapnia ma bardzo mały wpływ na wartości jej wytrzymałości na ścinanie;
- monowarstwa może wytrzymywać ekstremalnie wysokie naciski normalne i styczne.

Wytrzymałości na ścinanie, niezależne od prędkości ślizgania, okazały się bardziej zależne od długości łańcucha organicznego w kwasach tłuszczowych i stearynianach niż od rodzaju polarnej grupy.

Szybkość ścinania ($\dot{\gamma}$) jest to prędkość ślizgania podzielona przez grubość warstwy. Wytrzymałość na ścinanie jest zależna wprost proporcjonalnie od lepkości i dla małych szybkości ścinania od tej szybkości ($S_c = \eta \cdot \dot{\gamma}$). Wytrzymałość na ścinanie cienkich warstw jest zawsze zależna od rzeczywistego ciśnienia w styku [128] i zależność można przedstawić następującym wzorem:

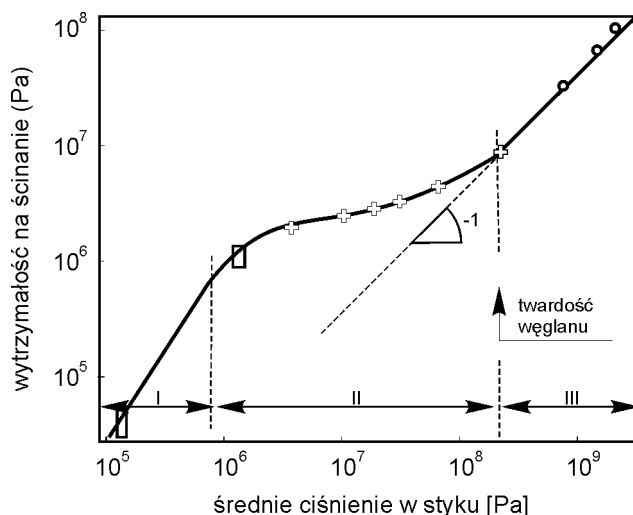
$$S_c = S_0 + \alpha \cdot P \quad (205)$$

gdzie:

P – średnie ciśnienie w styku,

α – współczynnik ciśnienia,

S_0 – stała materiałowa zależna od właściwości kohezyjnych warstwy.



Rys. 95. Zależność wytrzymałości na ścinanie od ciśnienia w warstwie zasadowego (węglanu) sulfonianu wapnia w 20 °C [129]

Nieprostoliniowość zależności wytrzymałości na ścinanie od ciśnienia można wytłumaczyć, według Georges'a i współpracowników [129], zmianami struktury cienkiej warstwy pod wpływem ciśnienia. Wyniki ich badań przedstawione na rys. 95 wykonano z użyciem aparatu sił powierzchniowych (SFA) dla cienkiej warstwy zasadowego sulfonianu wapnia.

Ze wzrostem ciśnienia do około 1 MPa zależność $S_c = f(P)$ jest prostoliniowa, w tym zakresie warstwa płynie; również powyżej ciśnienia około 200 MPa zależność ta jest prostoliniowa. Dla tych wartości zależności wytrzymałości na ścinanie od ciśnienia są prostoliniowe ($S_c = \alpha \cdot P$). Dla ciśnień powyżej 200 MPa warstwa jest stała i cząsteczki warstwy są ściśle upakowane. W zakresie ciśnień 1÷200 MPa warstwa nie jest w pełni uporządkowana i zależność $S_c = f(P)$ nie jest liniowa. Dla granicznej warstwy adsorpcyjnej, podstawiając zależności z równania (2) i (19), równanie (205) przyjmie postać:

$$\frac{T}{A} = S_0 \cdot A + \alpha \cdot N \quad (206)$$

albo dla statycznego współczynnika tarcia [130]:

$$\mu_s = \alpha + \frac{S_0}{P} \quad (207)$$

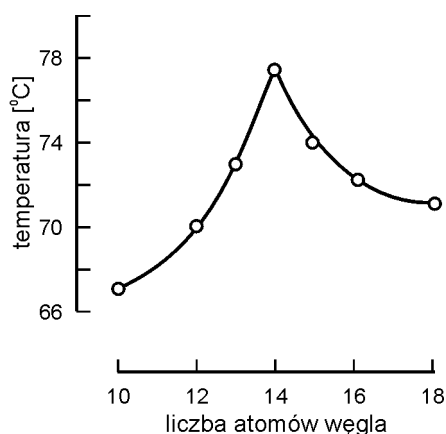
Wartość S_0 reprezentuje składnik adhezyjny siły tarcia, ponieważ jest to wytrzymałość na ścinanie przy braku zewnętrznego ciśnienia i może przyjmować wartości ujemne. Maksymalna wartość S_0 wynosi 12 MPa. Ciśnienia w stykach obciążonych łożysk są znacznie wyższe i wartość S_0 może być pominięta przy liczeniu μ_s . Szczegółową analizę wartości S_0 i μ_s można znaleźć w artykule [130]. Jeśli zależność wytrzymałości na ścinanie organicznej warstwy granicznej od ciśnienia jest prostoliniowa, wtedy współczynnik tarcia jest niezależny od ciśnienia [131]. Spełnione jest wówczas prawo Amontonsa niezależnie od topografii powierzchni. Przy braku liniowości tej zależności współczynnik tarcia jest zmienny. Ma to miejsce wówczas, gdy warstwy graniczne są złożone, np. są to warstwy reakcyjne lub/i adsorpcyjne.

Wpływ temperatury jest oczywiście bardzo ważny; można spodziewać się występowania dwóch zjawisk zachodzących w warstwie, tj.:

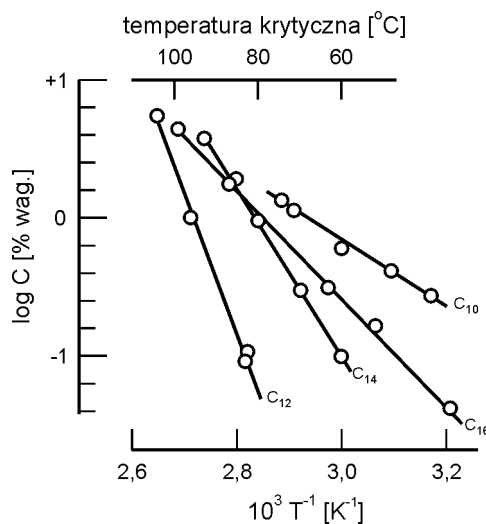
- topnienia monowarstwy,
- desorpcji zaadsorbowanych cząsteczek.

W badaniach laboratoryjnych i na przemysłowych urządzeniach testujących stwierdzono, że efektywność środków smarowych, a zatem prawdopodobnie

mechaniczna odporność utworzonych warstw granicznych, jest maksymalna, kiedy długość łańcucha dodatku jest równa długości łańcucha rozpuszczalnika. Ten efekt jest widoczny na rys. 96 i 97 [132], które pokazują zależności wielkości temperatur krytycznych kwasów tłuszczowych od długości łańcuchów rozpuszczalnika.



Rys. 96. Temperatury krytyczne kwasów organicznych w tetradekanie [132]



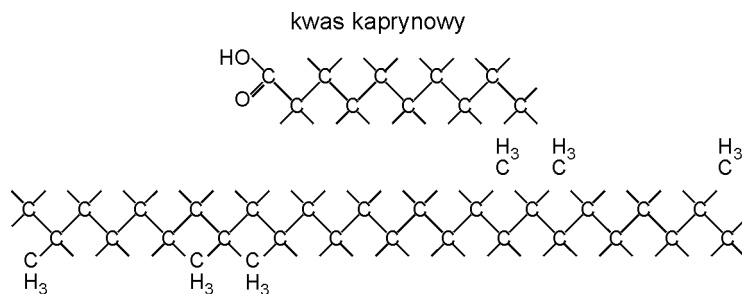
Rys. 97. Zależność temperatury krytycznej kwasu laurylowego od jego stężenia w roztworach czterech węglowodorów [132]

Temperatura krytyczna jest najwyższa dla kwasu tetradekanowego (C_{14}) w tetradekanie (rys. 97), długość łańcucha alkilowego jest taka sama jak długość

cząsteczek rozpuszczalnika. Podobnie dla kwasu laurylowego, najwyższe temperatury krytyczne dla różnych stężeń występują w dodekanie.

Znanym faktem doświadczalnym, dla pewnych układów tribologicznych, jest występowanie temperatury krytycznej, przy której współczynnik tarcia wzrasta gwałtownie (może wzrastać nawet ponad dziesięciokrotnie). Jest to interpretowane jako dezorientacja i/lub przerwanie warstwy adsorpcyjnej. Koadsorbowane cząsteczki tetradekanu tworzą wspólną warstwę cząsteczek pionowo zorientowanych z łańcuchami węglowodorowymi związanymi między sobą siłami kohezji grup $-\text{CH}_2-$. Kohezja jest silnie zakłócana, jeśli występują różnice w długości łańcucha kwasu tłuszczowego i cząsteczki rozpuszczalnika. Potwierdzają to wyniki badań tarciovych Okabe i Kanno [133] z kwasami organicznymi w skwalanie. Wyraźne zwiększenie odporności na przerwanie warstwy granicznej wśród kwasów organicznych o tej samej zdolności adsorpcyjnej występuje tylko dla kwasu kaprynowego w skwalanie.

Rysunek 98 ilustruje możliwość ścisłego upakowania tego kwasu: dwie cząsteczki kwasu na jedną skwalanu.

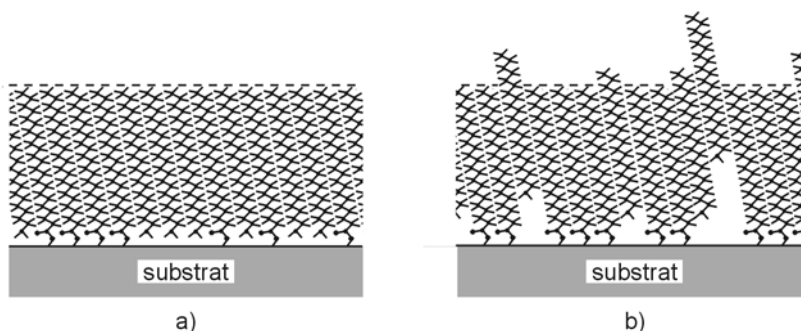


Rys. 98. Cząsteczki kwasu kaprynowego i skwalanu [133]

Cząsteczka skwalanu ma strukturę syndiotaktyczną, grupy metylowe powodują występowanie przeszkody przestrzennej i tylko kwas kaprynowy może tworzyć wspólną ze skwalanem, upakowaną strukturę cząsteczkową. Prawdopodobnie przy bardzo wysokich ciśnieniach zachodzi uporządkowanie struktury oleju z dodatkami, czego efektem jest zwiększenie stopnia upakowania i być może grubości filmu smarowego, bardziej odpornego na przerwanie w warunkach styku tarciovego.

Rysunek 99 [21] przedstawia modele formowanych warstw granicznych: model (a) jest wspólną warstwą (dobrze upakowaną) kwasu tłuszczowego i węglowodoru o jednakowej długości łańcuchów węglowodorowych; model (b) obrazuje ten sam układ kwas/rozpuszczalnik, ale o nieuporządkowanej strukturze warstwy lub cząsteczek o różnej długości łańcuchów węglowodorowych. Następne warstwy cząsteczek, mogą się tworzyć przez

wchodzenie w luki między cząsteczkami pierwszej warstwy cząsteczek kwasów i węglowodorów.



Rys. 99. Schemat warstw granicznych liniowych cząsteczek polarnych kwasu i niepolarnych węglowodorów [21]

Prawdopodobnie powierzchniowy układ kwas tłuszczowy – węglowodór rozpuszczalnika jest w stanie nierównowagi i z czasem rośnie stosunek cząsteczek kwasu do węglowodoru. W styku tarciovym czas styku jest tak krótki, że prawdopodobnie do osiągnięcia dużego uporządkowania i stanu równowagi nie ma dość czasu. Duże naciski działające na warstwę graniczną porządkują ją dodatkowo w wysokim stopniu.

Współadsorpcja węglowodorów i kwasów tłuszczowych ma również wyraźny wpływ na obserwowane ciepło adsorpcji. Groszek [134] mierzył ciepła adsorpcji na tlenku żelaza ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), kwasów i alkoholi o różnych długościach łańcucha z *n*-heptanu i *n*-heksadekanu. Wyniki zestawione są w tab. 12.

Tabela 12

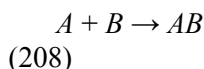
Ciepła adsorpcji normalnych alkoholi i kwasów karboksylowych na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z *n*-heptanu i *n*-heksadekanu [134].

Adsorbat	Długość łańcucha węglowodorowego ilość węgli	Ciepło adsorpcji [kJ/mol] w rozpuszczalnikach	
		<i>n</i> -heptan	<i>n</i> -heksadekan
Kwas octowy	2	< 0,8	< 0,8
Kwas kapronowy	5	18,2	9,6
Kwas heksadekanowy	16	50,2	77,0
Kwas oktadekanowy	18	59,2	86,0
Alkohol butylowy	4	12,1	4,2
Alkohol heksylowy	6	21,0	11,3
Alkohol heksadekanowy	16	42,7	60,7
Alkohol oktadekanowy	18	67,0	75,5

Generalnie ze wzrostem długości łańcucha alkoholu lub kwasu ciepło adsorpcji wzrasta. Wyraźny skok wartości ciepła adsorpcji jest obserwowany przy zrównaniu się długości łańcuchów kwasu lub alkoholu i rozpuszczalnika; potwierdzone jest to wzrostem trwałości warstw w omawianych wyżej badaniach tarciovych [126, 132].

7.5. KATALIZA

Katalizą nazywamy zjawisko zwiększania się szybkości reakcji chemicznej osiągającej stan równowagi w obecności substancji, która zwiększa jej szybkość, sama się nie zużywając i nie zmieniając. Substancje przyspieszające reakcje chemiczne nazywamy katalizatorami. Zjawisko przyspieszenia reakcji przez produkty reakcji nazywamy autokatalizą. Katalizator zwiększa szybkość reakcji, może zmieniać kierunek jej biegu, ale nie może zmienić położenia stanu równowagi. Jeśli przebiega reakcja:



jej energia aktywacji bez katalizatora jest duża. W obecności katalizatora (K) ta reakcja może przebiegać w dwóch etapach aktów elementarnych:



i

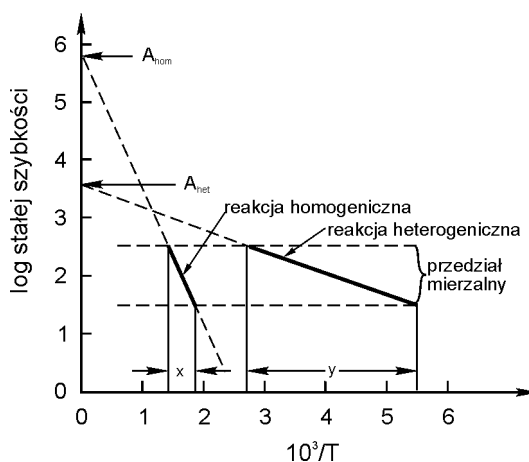


W pierwszym etapie powstaje nietrwały produkt pośredni substratu i katalizatora AK . W drugim etapie związek AK rozpada się, dając produkt końcowy AB i odtwarzając katalizator. Zsumowanie równań opisujących oba akty elementarne daje w wyniku równanie stechiometryczne (208), w którym symbol katalizatora już nie występuje.

W przypadkach, kiedy energia aktywacji reakcji elementarnych przebiegających z udziałem katalizatora oraz pozorna energia aktywacji całkowitego procesu są niższe od energii aktywacji tej reakcji bez udziału katalizatora, to wtedy występuje zjawisko katalizy. Substancje dające efekt przeciwny (zmniejszają szybkość reakcji) nazywamy katalizą ujemną, a substancje to powodujące nazywamy inhibitorami lub truciznami.

W konkretnych reakcjach katalitycznych wytłumaczenie zjawiska polega na ustaleniu sekwencji etapów elementarnych, co zwykle jest niezmiernie trudne. Reakcje katalityczne dzieli się na homogeniczne i heterogeniczne. Kataliza homogeniczna jest wtedy, gdy reagenty i katalizator występują w tej samej fazie. Jeśli katalizator stanowi odrębną fazę, wtedy mówimy o katalizie heterogenicznej. Ponieważ w procesie tarcia zachodzi katalizowanie reakcji tribochemicznych na granicy faz, trochę szerzej mówić będziemy o tego rodzaju katalizie.

Na rys. 100 [113] przedstawiono wykres zależności stałej szybkości reakcji katalitycznej (reakcja heterogeniczna) i niekatalizowanej. Z wykresu wynika jasno, że działanie katalizatora polega albo na zwiększeniu szybkości reakcji w danej temperaturze (pomijając temperatury bardzo wysokie), albo na obniżeniu temperatury, w której reakcja osiąga daną szybkość.



Rys. 100. Wykres Arrheniusa dla reakcji katalizowanej i niekatalizowanej; x i y oznaczają przedziały $1/T$, w których można obserwować odpowiednie reakcje [113]

Istnieje istotna różnica między reakcjami homogenicznymi a reakcjami heterogenicznymi, jeśli chodzi o wpływ temperatury na szybkość reakcji. Równania kinetyczne opisujące przebieg niekatalizowanych i katalizowanych homogenicznie reakcji chemicznych w przestrzeni trójwymiarowej zawierają wyrażenia, które są funkcjami stężeń reagentów. Katalityczne reakcje stykowe przebiegają na powierzchni katalizatora, zamiast stężeń reagentów stosuje się stopień pokrycia tej powierzchni. Stopień pokrycia Θ jest liczbą, która podaje, jaki ułamek powierzchni jest pokryty substancją „i”. Jeśli adsorpcja osiąga stan równowagi, to stopień pokrycia oblicza się za pomocą izoterm Langmuira. Dla reakcji (208) szybkość reakcji (r) jest proporcjonalna do stopnia pokrycia powierzchni przez substraty A i B, przy założeniu, że produkt reakcji nie jest

adsorbowany na powierzchni, oraz etapem limitującym jest proces powierzchniowy, wtedy szybkość reakcji opisuje wzór:

$$r = k \cdot \Theta_A \cdot \Theta_B \quad (211)$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji,

Θ – stopień pokrycia powierzchni adsorbatem.

Dla reakcji jednocząsteczkowej na powierzchni katalizatora przebiegającej według schematu $A \rightarrow P$, z założeniami jak w przypadku reakcji (208) szybkość reakcji jest proporcjonalna do stopnia pokrycia substancją A.

$$r = k \cdot \Theta_A \quad (212)$$

Wpływ temperatury na szybkość reakcji stanowi więc iloczyn jej wpływów na stałą szybkości reakcji k i stopień pokrycia Θ .

Stała szybkości nie może tu być jednak jednoznacznie określona, ponieważ stopień pokrycia powierzchni nie da się zmierzyć bezpośrednio. Należy rozważyć dwa warunki graniczne. Gdy współczynnik adsorpcji b_A jest duży i stopień pokrycia powierzchni jest równy jedności w całym rozważanym zakresie temperatur, wówczas cały wpływ temperatury dotyczy stałej szybkości i z równania Arrheniusa można wyznaczyć rzeczywistą energię aktywacji $E_{rzecz.}$:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_{rzecz.}}{RT}\right) \quad (213)$$

Stopień pokrycia Θ_A jest zależny od współczynnika adsorpcji b składnika A:

$$b_A = \frac{k_a}{k_d} \quad (214)$$

gdzie:

k_a – stała adsorpcji,

k_d – stała desorpcji

i

$$\Theta_A = b_A \cdot p_A \quad (215)$$

gdzie:

p_A – ciśnienie cząstkowe składnika A.

Gdy ciśnienie p_A jest małe, stopień pokrycia Θ_A jest niewielki i $\Theta_A \approx p_A$.

Szybkość reakcji wyznaczona eksperymentalnie związana jest z szybkością reakcji rzeczywistej równaniem:

$$r = k \cdot b_A \cdot p_A = k_{eksp} \cdot p_A \quad (216)$$

wtedy

$$k_{eksp} = k \cdot b_A \quad (217)$$

Stała adsorpcji b_A powiązana jest z temperaturą zależnością:

$$b_A = b_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (218)$$

gdzie:

ΔH_{ads} – standardowe molowe ciepło adsorpcji substratu A .

Zależność stałej b_0 od temperatury można pominąć. Ponieważ

$$b_A \approx \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (219)$$

$$k \approx \exp\left(\frac{-E_{rzecz.}}{RT}\right) \quad (220)$$

oraz

$$k_{eksp} \approx \exp\left(\frac{-E_{eksp}}{RT}\right) \quad (221)$$

gdzie:

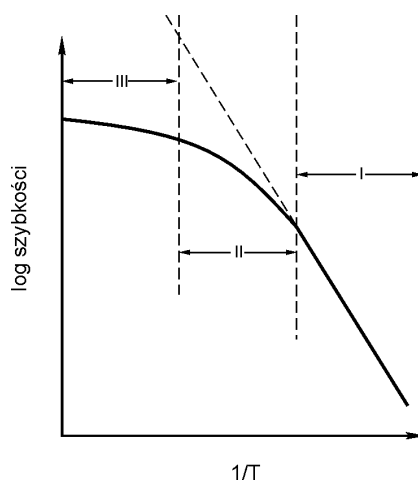
E_{eksp} – energia wyznaczona doświadczalnie zwana energią pozorną, przeto

$$E_{eksp} \approx E_{rzecz.} - \Delta H_{ads} \quad (222)$$

Rzeczywistą energię aktywacji otrzymuje się z sumy energii pozornej i ciepła adsorpcji. Sytuację, którą można zaobserwować badając reakcje tego typu w szerokim zakresie temperatur, przedstawiono na rys. 101 [113].

Przedłużona linia przerywana wskazuje szybkości, które byłyby obserwowane, gdyby stopień pokrycia powierzchni nie zmniejszył się poniżej jedności. Istotne jest rozróżnienie tej przyczyny pozornej zmiany energii aktywacji od przyczyny ograniczenia dyfuzyjnego, które powoduje bardzo podobny efekt. Przeprowadzone tu rozważania dotyczą w rzeczywistości reakcji na powierzchni, w których występuje transport masy produktów i substratów oraz

etapy o charakterze fizykochemicznym, tj. adsorpcja substratów, reakcje na powierzchni i desorpcja produktów z powierzchni katalizatora. Wszystkie te procesy sumarycznie określają szybkość reakcji; szybkości każdego z nich mogą być różne i proces najwolniejszy może decydująco wpływać na jej szybkość. W tarciiu granicznym mogą występować częściowo takie same przemiany, jednak przeważające jest usuwanie produktów reakcji drogą mechaniczną, a nie desorpcja produktów reakcji tribochemicznych.



Rys. 101. Wykres Arrheniusa dla reakcji katalizowanej; stopień pokrycia adsorbatem: I: $\Theta \approx 1$, II: $1 > \Theta > 0$, III: $\Theta \sim 0$ [113]

Na podstawie tych rozważań wydaje się, że stosowane w opublikowanych pracach równanie Arrheniusa do liczenia energii aktywacji reakcji tribochemicznych może dawać wyniki obarczone bardzo dużymi błędami. Reakcje tribochemiczne są bardzo silnie katalizowane przez ciągle odtwarzane w procesie tarcia świeże powierzchnie ciała stałego. Klasycznymi przykładami efektu katalitycznego występującymi w tarciiu granicznym są: wpływ śladowych ilości tlenku cyny w brązie łożyskowym na zmniejszenie prędkości zużycia łożyska w atmosferze powietrza [135] oraz katalityczny rozkład etylenu do węgla w tarciiu granicznym powierzchni metalowych i ceramicznych zawierających ślady niklu [136]. Efekt katalityczny tlenku cyny nie jest zaobserwowany w atmosferze beztlenowej; jego osłabienie występuje w obecności w środku smarowym dodatków antytleniających. Zmniejszenie zużycia łożyska ze stopu miedzi i cyny tłumaczy się katalizowaniem przez tlenek cyny reakcji polimeryzacji. Węgiel powstający w drugim podanym przykładzie w wyniku katalitycznego rozkładu etylenu w obecności katalizatora niklu zmniejsza opory tarcia ślizgowego powierzchni w temperaturach w zakresie 400–600 °C. W warunkach tarcia granicznego nie tylko składniki powierzchni tarcia katalizują reakcje

tribochemiczne, ale przede wszystkim występujące pod wpływem wysokich nacisków bardzo duże naprężenia odkształcanych nierówności powierzchni i ciągle odnawiana podczas tarcia świeża wysokoenergetyczna powierzchnia prowadząca do występowania na niej koncentracji wysokiej energii.

7.6. ROLA NACISKÓW W PRZEBIEGU REAKCJI TRIBOCHEMICZNYCH

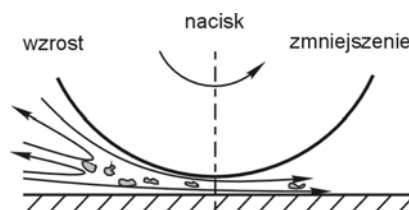
W tribologii spotykamy duże spektrum nacisków (tabela 13). Naciski w styku dwóch stałych powierzchni tarcia mogą być bardzo niskie – $2 \cdot 10^5$ Pa w łożyskach hydrostatycznych, i bardzo wysokie – $2 \cdot 10^{10}$ Pa spotykane w styku nierówności ceramicznych.

Tabela 13

Naciski (ciśnienia) występujące w tribologii

Ciśnienie w kontakcie [Pa]·10 ⁿ	Przykłady	Przeływ plastyczny materiałów	Prawa
n			
5	reologia międzycząsteczkowa		materia nieskondensowana
6		medium ziarniste	międzycząsteczkowe siły: steryczne, van der Walsa, Laplace'a
7			
8	tarcie gumy	polimery	
9	krzywka – popychacz	metale	
10		materiały ceramiczne	energia wiązań
11	diamentowe kowadło		materia skondensowana
12			
13	wybuch		

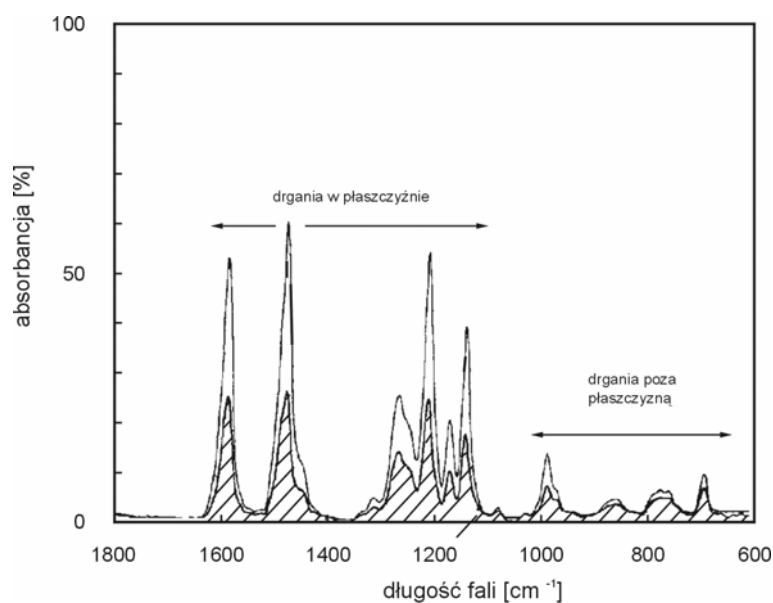
Zmiany własności fizycznych powierzchni zachodzące pod wpływem dużych nacisków, opisane wcześniej jako jeden z głównych czynników zaistnienia stanu triboplazmy, oraz zmienność częstotliwości i natężenia ciśnień na powierzchniach styku tarciowego przyspieszają również reakcje tribochemiczne. Na skutek działania dużych nacisków występujących w smarowaniu EHD, w mikroobszarze tarcia następuje uporządkowanie cząsteczek oleju bazowego, większe w obecności dodatku, oraz wzrost stężenia dodatku do wartości większych od jego rozpuszczalności, występuje rozdzielanie fazowe oleju i dodatku [137]. Na powierzchni tarcia jedno- lub wielocząsteczkowe warstwy adsorpcyjne w podwyższonej temperaturze ulegają desorpcji; w mikroobszarze styku tarciowego bardzo wzrasta stężenie dodatku, jego cząsteczki łączą się i tworzą oddzielne skupiska – fazy, struktura cieczy staje się heterogeniczna. Ze względu na pojawienie się najwyższej temperatury powierzchni w środku styku, wysokiej lepkości i bardzo krótkiego czasu trwania styku dyfuzja dodatku jest bardzo ograniczona, zdesorbowane z powierzchni tarcia cząsteczki środka smarowego nie opuszczają mikroobszaru tarcia. Heterogeniczność środka smarowego schematycznie przedstawiona jest na rys. 102.



Rys. 102. Model tworzenia się mikroheterogeniczności przy wysokich naciskach styku tarciowego [137]

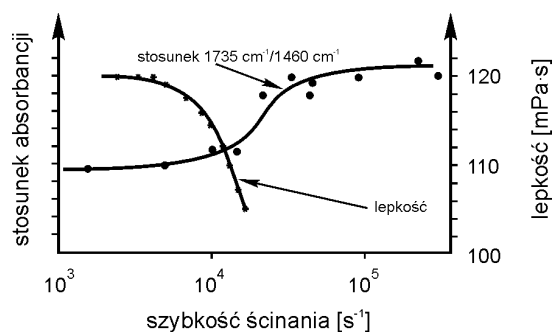
Również Cann i Spikes [138], stosując FTIR, wykazali, że w styku EHD występuje uporządkowanie cząsteczek mydła litowego w smarze plastycznym, cząsteczek oleju syntetycznego – polifenyloeteru i dodatku – wiskozatora polimetakrylowego w oleju mineralnym. Widać to na widmie absorpcji IR w świetle spolaryzowanym (rys. 103) polifenyloeteru w styku EHD wykonanym przy równoległym ustawieniu polaryzatora do kierunku ślizgania (w efekcie wektor promieniowania jest ustawiony równoległe do kierunku ruchu) przy prędkości ślizgania 0 m/s (zakreskowane pola pików) i 0,275 m/s (niezakreskowane pola pików). Przy szybkości ślizgania 0,275 m/s występuje wyższa absorpcja spolaryzowanego promieniowania podczerwonego, co potwierdza uporządkowanie cząsteczek warstwy. W wyniku ścinania wzrasta absorpcja IR wiązań drgających w płaszczyźnie w stosunku do wiązań drgających poza płaszczyznę. Stosunek absorpcji drgań zachodzących w płaszczyźnie pierścienia benzenowego do drgań poza płaszczyznę pierścienia jest miarą uporządkowania cząsteczek eteru. Absorpcja promieniowania

podczerwonego spolaryzowanego równoległe do kierunku ruchu dla pasm absorpcji odpowiadających drganiom wiązań znajdujących się w płaszczyźnie pierścieni benzenowych rośnie, zaś dla drgań prostopadłych do kierunku ruchu maleje. Efekt ten pozwala wnioskować o porządkującym działaniu nacisków i sił ścinających w styku EHD.



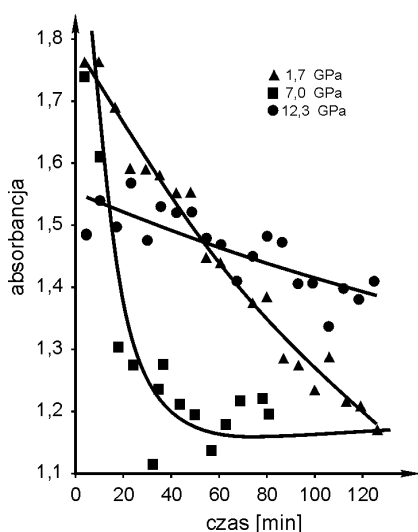
Rys. 103. Widmo IR w świetle spolaryzowanym tetrafenyleteru w styku EHD (obszar niezakresowany) i poza stykiem (obszar zakresowany) [138]

Na rys. 104 przedstawiona jest zależność absorpcji światła spolaryzowanego (stosunku C=O/C-H równoległe do kierunku ścinania) od szybkości ścinania.



Rys. 104. Zależność stosunku absorpcji grupy karbonylowej spolaryzowanego światła IR do absorpcji wiązania C-H i zależność lepkości od szybkości ścinania dodatku lepkościowego [138]

Przy szybkości ścinania powyżej $\sim 10^4 \text{s}^{-1}$ stosunek tej absorpcji rośnie, z jednoczesnym spadkiem lepkości środka smarowego, co świadczy o uporządkowaniu cząsteczek dodatku; wiązanie karbonylowe jest uporządkowane zgodnie z kierunkiem przepływu środka smarowego. Bardzo wysokie naciski i podwyższona temperatura powodują przyspieszenie rozkładu ZDTP z wydzielaniem H_2S [139]. Autorzy twierdzą, że rola ciśnienia w rozkładzie jest równie ważna jak temperatury. Rysunek 105 pokazuje rozkład ZDTP w czasie przy trzech różnych ciśnieniach, mierzony spadkiem absorpcji promieniowania podczerwonego przy długości fali charakterystycznej dla absorpcji wiązania P–O.



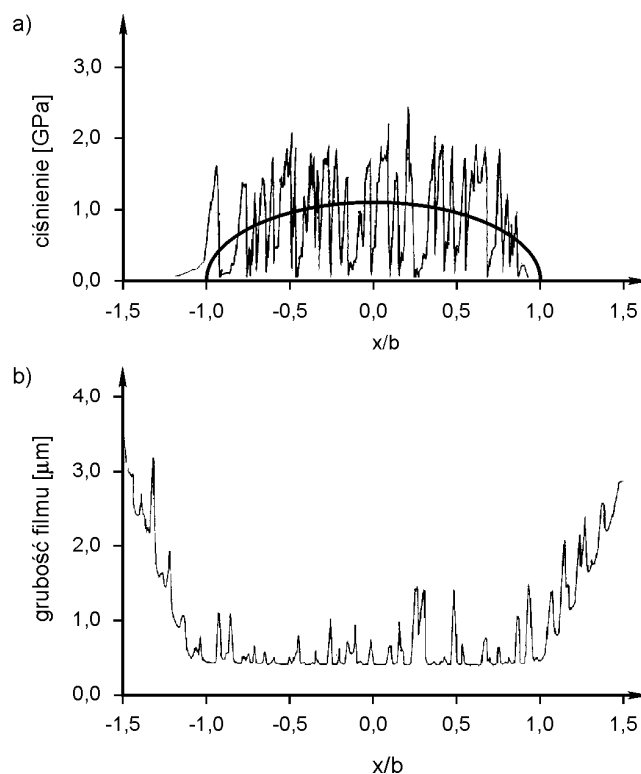
Rys. 105. Zmiana w czasie stężenia dialkyloditiofosforanu cynku (ZDTP) dla trzech ciśnień; temperatura rozkładu 170°C [139]

Przy wzroście ciśnienia z 1,7 do 7,0 GPa wyraźnie zwiększa się szybkość rozkładu dodatku. Przy najwyższym badanym ciśnieniu (12,3 GPa) w pierwszych 50 minutach zaobserwowano również spadek szybkości rozkładu ZDTP. To nie musi odpowiadać rzeczywistości; rozkład ZDTP może zachodzić również bez zmiany intensywności absorpcji IR odpowiadającej wiązaniu P–O.

Chropowatość powierzchni tarcia powoduje występowanie na nich zmiennych ciśnień o różnych częstotliwościach i amplitudach, rozchodzących się w cieczy warstwy granicznej i mieszanej, podobnie jak fale ultradźwiękowe (rys. 106) [140], które mogą obniżyć energię aktywacji i zwiększać szybkość reakcji tribochemicznych, jak w przypadku reakcji chemicznych katalizowanych falami ultradźwiękowymi.

Wynikiem występowania zmiennego ciśnienia na chropowatych powierzchniach tarcia jest kawitacja. Kawitacja jest przyczyną zużycia erozyjnego powierzchni tarcia; energia przenoszona jest uderzeniowo na powierzchnię falą akustyczną i następuje uszkodzenie powierzchni. Przy przemieszczaniu się względem siebie nierówności powierzchni, w obecności

środka smarowego, powstaje kolejno zagęszczanie i rozrzedzenie cieczy, podobnie jak w przypadku rozchodzenia się fal akustycznych w cieczech. Kiedy fale ultradźwiękowe, które są formą energii fali sprężystej, rozchodzą się w cieczy, lokalne ciśnienia zmieniają się w czasie i przestrzeni. Powstają i znikają wówczas pęcherzyki kawitacyjne, których czas życia wynosi kilka mikrosekund. Związana z tym procesem energia jest energią akustyczną i można ją traktować jako formę energii mechanicznej. Występujące w czasie zaniku pęcherzyków kawitacyjnych w ich wnętrzu temperatury mogą sięgać kilku tysięcy kelwinów, a ciśnienia – setek atmosfer. Wewnątrz pęcherzyków gazu w tych warunkach zachodzą typowe reakcje pirolizy; na powierzchni pęcherzyków temperatura jest niższa niż w jego wnętrzu, ale jest dostatecznie wysoka, aby indukować tworzenie wolnych rodników. Istnieje duże podobieństwo reakcji sonochemicznych do reakcji radiacyjnych. **Reakcje sonochemiczne są reakcjami inicjowanymi falami akustycznymi.** Fale akustyczne, nawet te o niższej częstotliwości (od 200 do 7 Hz) niż fale ultradźwiękowe, inicjują i przyspieszają reakcje krakingu alkanów, utleniania alkoholi, depolimeryzacji polimerów i inne reakcje na powierzchni ciał stałych.



Rys. 106. Rozkład ciśnień i grubość warstwy środka smarowego w styku liniowym, temperatura 100 °C [140]

7.7. WPŁYW ŁADUNKÓW ELEKTROSTATYCZNYCH NA REAKCJE TRIBOCHEMICZNE

W odkształceniu plastycznym powierzchni tarcia występują lokalne zmiany gęstości ciała stałego. Następuje naruszenie struktury elektronowej atomów wywołane przepływem elektronów z miejsc o naprężeniu ścinającym do miejsc o naprężeniu rozciągającym, gdzie wówczas występuje ujemny potencjał. Również wytworzenie różnic temperaturowych pomiędzy mikroobszarami powierzchni wywołuje przepływ elektronów z miejsc o temperaturze wyższej ku miejscom o niższej temperaturze. W następstwie tego, w strefie styku występuje prąd termoelektryczny. Niejednorodności składu chemicznego na powierzchni tarcia mogą również przyczyniać się do występowania zjawisk elektrochemicznych. Reasumując, można sobie wyobrazić, że na powierzchni tarcia występują miejscowe mikro i makrowieloelektrodowe układy elektrochemiczne stanowiące źródła energii elektrycznej, związane z ukierunkowanym transferem elektronów na granicy faz i w jednej fazie. Powstają mikroprądy o natężeniu bardzo małym, rzędu pikoampera; jeśli jednak uwzględnimy bardzo małe powierzchnie, na których one występują, gęstości prądowe mogą być dostatecznie duże, aby indukować i wpływać na kierunek i szybkość reakcji tribochemicznych. W przypadkach występowania w parach tarciovych różnych metali o różnych potencjałach normalnych tworzą one typowe ogniwa elektrochemiczne. W procesach elektrochemicznych zachodzących w styku tarciovym pewne dodatki zaadsorbowane na powierzchniach metali – woda, tlen – tworzą układy elektrochemiczne.

Energia związana z przemieszczaniem się elektronów (energia elektryczna układu tribologicznego) powstaje w procesie tarcia, wszystkie elementy układu tribologicznego w mniejszym lub większym stopniu są spolaryzowane. Ponadto zawsze na granicy faz istnieje różnica potencjału, np. metal – środek smarowy. W układzie statycznym wykształca się „zapora” elektryczna w postaci warstwy podwójnej. Stanowi ona trwałą warstwę ładunków dodatnich i ujemnych tworzących barierę energetyczną przeciwdziałającą zachodzeniu wszelkich procesów w warunkach równowagowych (równowaga termodynamiczna). W układzie tribologicznym w czasie ruchu elementów węzła tarcia warstwa ta jest zakłócana i może występować miejscowa koncentracja ładunków, które mogą wpływać na przemiany i budowę warstwy powierzchniowej.

W procesie tarcia występuje elektryzacja, zjawisko elektromagnetyzmu, niszczenie i deformacje utlenionej pierwotnej warstwy powierzchniowej na metalu.

Inną formą energii tego samego rodzaju, która może występować w układzie tribologicznym, jest energia pojawiająca się w wyniku oddziaływań z zewnątrz układu, np. działanie pola elektrycznego lub magnetycznego (stałego

i zmiennego). Następuje wtedy przemieszczanie się ładunków elektrycznych, które z kolei powodują zmianę stanu energetycznego całego układu, w tym też na granicy faz.

Znane są w technice przypadki znacznego obniżenia zużycia tribologicznego na skutek polaryzacji zewnętrznej elementów trących.

Ze względu na szybkość przepływu energii elektrycznej ten typ energii może odgrywać znaczącą rolę w formowaniu powierzchni warstwy wierzchniej w procesie tribologicznym. Znane są liczne prace potwierdzające wpływ przepływu elektronów na tworzenie przeciwtarciowych warstw granicznych zarówno, gdy są to elektrony wewnętrzne, jak zewnętrznie generowane.

Podczas mechanicznego naprężania powierzchni metalu w obecności elektrolitu w miejscach styku dochodzi do redukcji nadmiernej, wolnej entalpii układu w wyniku lokalnych przemian elektrochemicznych. Lokalne przemiany zachodzą w warunkach występowania silnie i mało zaburzonej warstwy granicznej na granicy faz metal – elektrolit. Mechaniczna ingerencja w warstwę graniczną powoduje podwyższenie elektrochemicznej afiniczności anodowej (niejednorodności koncentracji na powierzchni elektrody ładunków) lokalnego rozpuszczania metalu. Ta ingerencja powoduje zniszczenie warstw granicznych, tworzenie świeżych powierzchni, sprężyste i plastyczne deformowanie materiału, zwiększenie dynamiki warstw granicznych itd.

Afiniczność energetyczna skupiska powierzchniowych atomów metalu może mieć wartości określane na minimum 150 kJ/mol, a najwyższe nawet 500 kJ/mol. Triboindukowane elementy lokalne z tak dużą afinicznością elektrochemiczną procesu anodowego podczas badań zużycia ściernego wykazały powstawanie krótkoczasowych anodowych pików prądowych, nawet rzędu wielu A/cm² [141]. Przy tym w okolicy punktu styku powierzchni mogą być wydzielane zarówno jony substratu metalicznego (Meⁿ⁺), jony wodoru (H⁺), jak i jony innych znajdujących się w roztworze metali. Jest to związane z faktem, że wspomniana afiniczność elementu lokalnego podważa całkowicie aktualność potencjałów standardowych znanego nam szeregu napięciowego metali. W związku z tym wydzielony zostaje najpierw ten metal, którego kationy znajdują się aktualnie w obszarze miejsca styku dwóch powierzchni, niezależnie od ich położenia w elektrochemicznym szeregu napięciowym; jest to efekt tribogalwaniczny [142].

Wysoka elektrochemiczna afiniczność triboindukowanych ładunków lokalnych charakteryzuje się bardzo krótkim czasem jej występowania (milisekundy). Przykładem może być wydzielanie atomów Zn na powierzchniach miedzi (Cu). Pod działaniem tarcia mieszanego dochodzi w układzie tribologicznym na granicy faz metal – elektrolit do rozłożonego w czasie i przestrzeni tworzenia się oraz likwidacji licznych lokalnych procesów wydzielania i rozpuszczania metali. Procesy te przebiegają według orientacji topochemicznej w obszarach największego przenoszenia energii. Prowadzi to

w konsekwencji do procesów różnorodnego przeobrażania materiałów. Integryjnie mierzone przejście/przeobrażenie materiałów zależy od dużej liczby parametrów, które przeanalizowane zostały wyczerpująco w pracy [143]. Dlatego też, jeżeli powierzchnie dwu takich samych lub różnych metali zbliżone do siebie podlegają tribochemicznemu oddziaływaniu, w elektrolicie dochodzi z powodów termodynamicznych do stałego lokalnego wydzielania się metalu nieszlachetnego na bardziej szlachetnym, wbrew stanom określanym przez szereg napięciowy metali. Z kolei dla wszystkich przypadków zużycia naprężenia mechaniczne są zawsze większe na próbkach ruchomych. Może to wywoływać większą emisję naładowanych cząsteczek z powierzchni próbki. Wyznaczony znak różnicy potencjałów zależy od charakteru warstw powierzchniowych utworzonych przez składniki substancji smarowej. Stąd dla czystego oleju smarowego różnica potencjałów jest odwrotna. Można to wyjaśnić procesem pęknięcia wiązań w cząsteczkach związanych z powierzchnią tarcia. Znak (ładunek) emitowanych cząstek może się zmieniać w zależności od charakteru warstw powierzchniowych.

Zaobserwowano pewne podobieństwa pomiędzy oddziaływaniem elektrycznym i emisją egzoelektronów. Dla obu przypadków zjawiska te są niestabilne, przejściowe oraz podatne na zmiany siły tarcia. Emisja egzoelektronów wzrasta wraz ze wzrostem ilości defektów w obszarze tarcia. Uszkodzenia i zużycie zachodzące w tych obszarach powodują wzrost potencjału powierzchniowego, a gęstość prądowa generowanych prądów wynosi zazwyczaj 10^{-6} A/cm², a nawet w niektórych przypadkach osiąga wartości znacznie je przewyższające, dochodzące do 10^{-4} A/dm². Są to wartości wielokrotnie większe niż prądy wytwarzane w wyniku egzoeemisji elektronów. Można to tłumaczyć procesami jonizacji łańcuchowej w obszarze styku lub styku z naładowanymi cząsteczkami emitowanymi w procesie tarcia.

Natomiast odwrócenie sytuacji i zastosowanie w badaniach [144, 145] polaryzacji z zewnętrznego źródła związane jest z dostarczeniem energii do systemu tribologicznego. Polaryzacja zewnętrzna powoduje zwiększenie grubości warstwy smarowej na powierzchniach metalowych. W przypadku związków kompleksowych cynku zastosowanie polaryzacji z zewnętrznego źródła zasilania zwiększa efektywność przeciwzużyciową tych związków w stosunku do powierzchni stalowych. W efekcie tych oddziaływań zużycie ulega zmniejszeniu ponad dziesięciokrotnie, a siła tarcia ulega zmniejszeniu do 35% wartości wyjściowej [146].

W przypadku związków kompleksowych złota, srebra, miedzi w stosunku do powierzchni stalowych takie działanie nie jest konieczne, ponieważ procesy tworzenia metalicznych warstw powierzchniowych następują w sposób samoistny. Tworzą się warstwy graniczne, szybko odtwarzalne, o dużej odporności przeciwzużyciowej [147].

Struktura reagentów i ich stan energetyczny oraz warunki, w jakich przebiega reakcja stanowią czynniki decydujące o charakterze procesów triboelektrochemicznych. W tym kontekście mechanizm anionowo-rodnikowy zaproponowany przez C. Kajdasa znajduje całkowite uzasadnienie, ponieważ tylko reagenty polarne mogą wykazywać dużą aktywność w strefie tarcia na granicy faz metal – substancja smarowa [148].

Dialkyloditiofosforan cynku odgrywa bardzo istotną rolę w zwiększaniu reaktywności elektrochemicznej reagentów polarnych. Stwierdzono jednocześnie, że tworzenie warstw powierzchniowych działa hamująco na reaktywność elektrochemiczną badanych substancji.

W układzie metal – środek smarowy (niewodny) istniejące tam warunki są wystarczające dla występowania różnic potencjału pomiędzy powierzchniami tarcia [149]. Wielkość różnic potencjału zależy od rodzaju metali współpracujących powierzchni tarcia, rodzaju środka smarowego (baza olejowa i rodzaj dodatku) oraz natury powstałej warstwy granicznej. Stwierdzono korelację pomiędzy różnicą potencjałów a przebiegiem reakcji chemicznych na powierzchni tarcia oraz występowaniem zależności pomiędzy potencjałem generowanym przez tarcie i charakterem nieprzewodzącej warstwy granicznej. Dwie powierzchnie mają ten sam znak polaryzacji: ujemny, jeśli warstwa jest elektronodonorowa, i dodatni, jeśli elektronoakceptorowa. Intensywność polaryzacji jest większa, gdy występuje zużycie ściernie, mechaniczne naprężenia są większe i wówczas reakcje tribochemiczne przebiegają również bardziej intensywnie.

Elektrochemiczny potencjał w styku tarciovym wpływa na:

- produkcję gazów;
- zmniejszanie twardości metalowych powierzchni tarcia, tym samym modyfikując tarcie;
- kontrolowanie tworzenia naładowanych warstw adsorpcyjnych, które zmniejszają adhezję i tarcie w wyniku elektrostatycznego odpychania się naładowanych powierzchni albo obniżają siły ścinające;
- wzmacnianie lub zmniejszanie reakcji redox, które tworzą warstwy powierzchniowe;
- tworzenie wodoru.

W środowisku wodnym potencjał elektrochemiczny zmienia współczynnik tarcia na dwa sposoby przez:

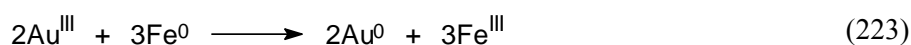
- modyfikację efektywnej siły normalnej między powierzchniami w wyniku oddziaływania elektrochemicznej warstwy podwójnej;
- kontrolę chemii powierzchni – zmienia odporność utworzonej warstwy granicznej na siły ścinające.

Obserwowane są dwa rodzaje wpływu tarciovych zjawisk elektrycznych na zachowanie tribologicznej warstwy granicznej:

- wpływ na kinetykę tworzenia warstwy granicznej; adsorpcja i rozkład dodatków w strefie tarcia mogą być aktywowane obecnością dużego pola elektrycznego;

- modyfikacja mechanicznych własności warstwy granicznej – ładunek powierzchniowy zmienia twardość, odporność na obciążenie i siłę pęknięcia niemetali.

Ozimina [147] w elektrochemicznych badaniach dialkiloditiofosforanów cynku i złota w tarcu granicznym stwierdza, że ditiofosforan złota tworzy na żelazie warstwę złota w reakcji redoks:

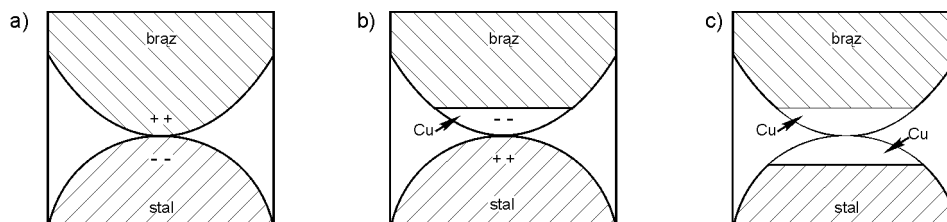


Procesy elektrochemiczne odgrywają bardzo dużą rolę w zjawisku selektywnego przenoszenia. Zjawisko selektywnego przenoszenia materiału polega na tym, że podczas tarcia brązu po stali, w obecności gliceryny, przy średniej prędkości poślizgu (< 6 m/s), wysokim nacisku stykowym ($p \geq 40$ MPa) i temperaturze rzędu $40\div 60$ °C intensywność zużycia może obniżyć się nawet 1610 razy w porównaniu z wartościami charakterystycznymi dla warunków tarcia granicznego. Ponadto zmniejsza się znacznie współczynnik tarcia.

W procesie tarcia, na powierzchniach takich elementów trących, tworzy się warstewka miedzi o grubości ok. 1 μm , mająca strukturę krystaliczną, w której część węzłów nie jest zajęta przez atomy. Deformacja może zachodzić w mniej wytrzymałych warstewkach miedzi, wytworzonych na obu elementach pary ciernej, dzięki czemu deformacja plastyczna materiału podstawowego tych elementów zmniejsza się lub jest praktycznie niezauważalna.

Mechanizm tworzenia się warstw miedzi nie jest wyjaśniony. Prawdopodobnie podstawowymi czynnikami warunkującymi przenoszenie się miedzi na stal są zarówno procesy elektrochemiczne, jak i procesy triboelektryczne. Nierówności powierzchni stopu miedzi można przedstawić jako zbiór mikroogniw galwanicznych, w których miedź jest biegunem dodatnim, a przechodzące anodowo do roztworu pierwiastki stopowe – ujemnym. W efekcie, po pewnym czasie, na powierzchni stopu miedzi będzie pozostawała tylko miedź. To z kolei prowadzi do zmiany stykowej różnicy potencjałów. Stal bowiem będzie miała potencjał dodatni, o większej wartości niż miedź. Przedstawiono to poglądowo na rys. 107.

Przez nierówności powierzchni, pełniące rolę krótkozwartych ogniw galwanicznych, przepływać będzie prąd elektryczny. Elektrony poruszać się będą od elektrody ujemnej do dodatniej. Towarzyszyć temu będzie też ruch jonów w cieczy. Jony miedzi zaczną osiadać na powierzchni stali i wiązać się z nią w wyniku działania sił kulombowskich i adhezyjnych. Po pewnym czasie na powierzchniach obu elementów trących, wytworzą się warstewki miedzi, umożliwiające osiągnięcie bardzo dobrych charakterystyk tribologicznych pary trącej.



Rys. 107. Zmiana potencjału kontaktowego w miejscach styku pary stal-brąz:
 a) początkowy okres tarcia, b) okres anodowego rozpuszczania stopu miedzi,
 c) utworzone warunki selektywnego przenoszenia

W zjawisku selektywnego przenoszenia materiałów można – ze względów metodycznych – wyodrębnić szereg procesów. Dalej, w podsumowaniu, zestawiono za Polzerem i Meissnerem [150] najważniejsze z nich, podając jednocześnie krótką ich charakterystykę.

Efekt Rehbindera – prowadzi do plastyfikacji warstwy wierzchniej i sprzyja powstawaniu dodatniego gradientu właściwości mechanicznych w strefie tarcia.

Efekt Kirkendala – w jego wyniku następuje selektywne rozpuszczanie ze stopów składników stopowych, gdyż istnieje różnica potencjałów elektrochemicznych tych składników i miedzi. W efekcie na powierzchniach tarcia tworzy się warstewka miedzi.

Odkładanie się jonów i cząstek miedzi na powierzchni stali – następuje w wyniku zachodzenia procesów elektrochemicznych.

Redukcja tlenków miedzi. Po zaadsorbowaniu cząsteczek gliceryny zachodzi jej rozkład. Miedź pełni tu rolę katalizatora. W wyniku rozkładu wydzielą się wodór atomowy, który redukuje tlenki. Powstaje beztlenkowa para tarcia miedź – miedź.

Migracja zdyspergowanych cząsteczek. Pod wpływem działania pól elektrycznych i siłowych cząsteczki startego materiału odkładają się ponownie na powierzchniach tarcia.

Kataliza heterogeniczna na powierzchniach aktywowanych tarcio. Tworzą się tu związki metaloorganiczne z gliceryny i składników stopowych.

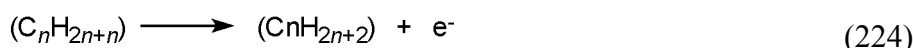
Deformacja plastyczna warstewek. Nie wywołuje ona prawie żadnych zmian ich właściwości.

Rola związków kompleksowych miedziowców w obszarze tarcia układu stal – stal w środowisku olejowym polega prawdopodobnie na zmianie potencjałów powierzchni i zapobieganiu przez to zużyciu wodorowemu (blokowanie dostępu wodoru).

W styku tarciovym powierzchni materiałów ceramicznych występują również zjawiska elektryczne. Siła pola elektrycznego wytwarzanego na rozdzielanych ścianach rozchodzących się pęknięć pomiędzy powierzchnią

warstwą Al_2O_3 i powierzchnią czystego aluminium jest rzędu 10^6 – 10^7 Vcm^{-1} [151]. Gazy są jonizowane na powierzchni takich pęknięć, ponieważ elektryczne pola zdolne do jonizacji gazów są zwykle rzędu 10^4 – 10^5 Vcm^{-1} . Te jony są emitowane jako naładowane cząsteczki.

Nakayama i Hashimoto [152] zakładają, że emitowane z powierzchni tarcia tlenku glinu cząsteczki jonizują węglowodory nasycone o liczbach atomów węgla od 1 do 4.



7.8. TRIBOEMISJA FOTONÓW, ELEKTRONÓW I JONÓW

Pod wpływem odkształcenia rozciągającego, pęknięcia powierzchni i ścierania materiałów z powierzchni tarcia metali, ceramików, polimerów i miki są emitowane z różną intensywnością zależnie od rodzaju materiału i atmosfery, elektrony, fotony i cząsteczki naładowane dodatnio i ujemnie. Zjawisko to, nazywane fraktoemisją, obserwowane jest w materiałach poddawanych naprężeniom, zarówno przed, jak i w trakcie oraz po ich niszczeniu. Szczególnie dobrze zbadana jest emisja szybkich elektronów podczas propagacji pęknięć w kryształach jonowych oraz materiałach ceramicznych [153]; intensywność emisji elektronów oraz ich energia jest wysoka. Fraktoemisja z powierzchni metali [154] jest również dobrze poznana.

Fraktoemisję w procesach tribologicznych, czyli triboemisję, przebadano dla metali i ich stopów, grafitu, diamentu oraz powłok diamentopodobnych, tlenków metali, minerałów, polimerów oraz kryształów jonowych. Najważniejsza w reakcjach tribochemicznych jest emisja elektronów. Występuje ona zarówno dla przewodników, jak i izolatorów. W przypadku materiałów o niskim przewodnictwie elektrycznym obserwuje się także silną emisję fotonów. Z materiałów nieprzewodzących emitowane są zarówno cząstki naładowane ujemnie, jak i dodatnio. Emisja elektronów z izolatorów oraz przewodników zachodzi według różnych mechanizmów. W materiałach nieprzewodzących prądu elektrycznego na świeżo utworzonych powierzchniach gromadzą się znaczne ładunki elektryczne. Emisja elektronów następuje na skutek wybijania ich z pułapek energetycznych na powierzchni materiału kosztem energii wyzwolonej podczas anihilacji defektów kryształu powstających pod wpływem działania czynnika mechanicznego. Pole elektryczne, wytworzone przez ładunki zgromadzone na powierzchni izolatora, powoduje przyspieszenie elektronów i ich emisję z trącej powierzchni [155]. Emisja jest tym intensywniejsza, im większa jest gęstość ładunku elektrycznego zgromadzonego na powierzchni.

Według Nakayamy, wyładowanie elektryczne spowodowane nagromadzeniem się ładunków na powierzchni dielektryka prowadzi do powstania triboplazmy będącej czynnikiem wywołującym emisję promieniowania elektromagnetycznego oraz elektronów [156].

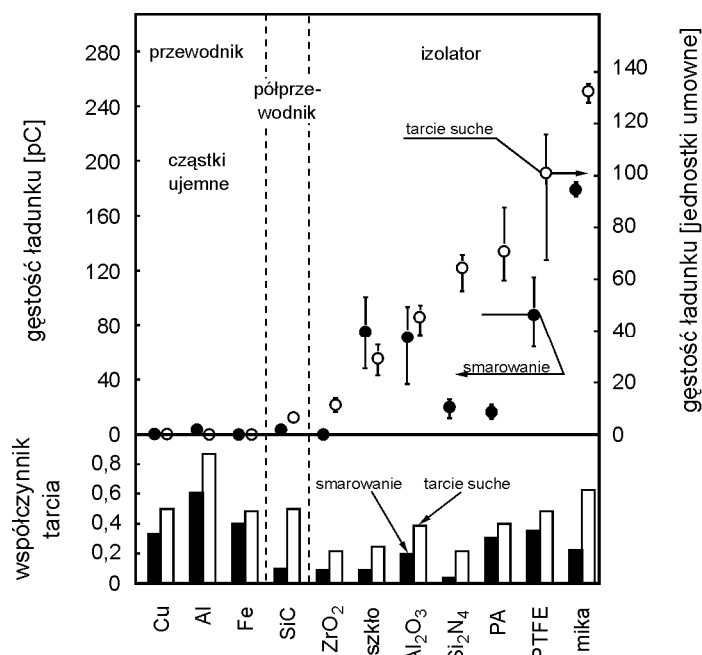
Na powierzchni metalu, ze względu na wysokie przewodnictwo prądu elektrycznego, nie następuje gromadzenie się ładunku elektrycznego na świeżo powstałych powierzchniach. Czyste metale w warunkach próżni nie emitują elektronów [157]; proces ten występuje jedynie w obecności tlenu. W takim przypadku emisja następuje z pokrywającej powierzchnię metalu warstwy tlenku, będącej izolatorem. Metal może również emitować elektrony pod wpływem kontaktu z tlenem, na drodze chemoemisji. W warunkach tarcia ścierana zostaje warstwa tlenku pokrywająca metal, który reaguje z cząsteczkami tlenu. Chemoemisja następuje tuż przed kolizją cząsteczki tlenu z powierzchnią metalu i jest sekwencją zjawiska tunelowania elektronu i emisji elektronów Augera [158].

Emisja ze świeżo odsłoniętych powierzchni zaczyna się niemal natychmiastowo z zapoczątkowaniem procesu tarcia i równie gwałtownie zanika po zatrzymaniu trących elementów. Intensywność emisji cząsteczek ujemnych wzrasta ze zwiększeniem obciążeń i szybkości przesuwu powierzchni tarcia. Wzrost triboemisji łączy się z intensywnym uszkodzeniem powierzchni – zwiększa się wraz ze wzrostem wielkości świeżo powstałej, na skutek zużycia materiału, powierzchni. W pracy Tagawy i współpracowników [159] badano emisję elektronów z układu tarciovego trzpień stalowy – dysk grafitowy. Wraz ze wzrostem współczynnika tarcia rejestrowano większą ilość opuszczających strefę tarcia niskoenergetycznych elektronów. Egzoemisja elektronów obserwowana była także w układach odzwierciedlających pracę dysku twardego, układ: tlenek glinu – węgiel amorficzny [160]. Stwierdzono, że intensywność emisji elektronów z takiego styku tarciovego związana jest z zawartością wodoru w węglu amorficznym. Ze wzrostem zawartości wodoru rośnie zużycie warstwy węglowej, współczynnik tarcia oraz intensywność egzoemisji. Elektrony emitowane na skutek aktywacji termicznej powierzchni metali oraz materiałów węglowych charakteryzują się energią kinetyczną w granicach 0÷5 eV [161, 162].

Na rys. 108. przedstawiona jest intensywność emisji cząstek ujemnych z różnych materiałów powierzchni tarcia; widać, że emisja w obecności środka smarowego jest niższa.

Wzrastające ciśnienie gazów w środowisku tarcia: argonu, helu, tlenu i par węglowodorów ma wyraźny wpływ na obniżenie triboemisji. Triboemisja ujemnie i dodatnio naładowanych cząsteczek i fotonów z Al_2O_3 , ZrO_2 i Si_3N_4 maleje ze wzrostem liczby atomów węgla w węglowodorach obecnych w atmosferze procesu tarcia. Fotony można traktować jako korpuskularną postać promieniowania elektromagnetycznego, jako cząstki o zerowym ładunku

elektrycznym i o zerowej masie spoczynkowej. Z fotonami o energiach dostatecznie dużych, zdolnych do jonizacji cząsteczki i atomów ośrodka, na który oddziałują, mamy do czynienia w przypadku promieni rentgenowskich i promieni γ .



Rys. 108. Intensywność emisji ujemnych cząsteczek oraz współczynniki tarcia w granicznym tarcu ślizgowym smarowanym i suchym dla różnych powierzchni tarcia [163]

W warunkach tarcia emitowane z powierzchni fotony mają dużo mniejszą energię niż wymienione promienie γ i X . W przypadku małych energii, gdy charakter falowy fotonów dominuje nad korpuskularnym, elektrony są pobudzane do drgań w rytm zmian pola elektrycznego fali elektromagnetycznej. Drgające elektrony są źródłem cząstkowych fal o tej samej częstotliwości; prowadzi to do rozpraszania fal elektromagnetycznych bez zmiany energii kwantów. Tego rodzaju rozpraszanie zwane thomsonowskim nie przyczynia się do „odkładania” energii w układzie. Wydaje się, że fotony w reakcjach tribochemicznych nie odgrywają większej roli. Natomiast elektrony emitowane z powierzchni tarcia uczestniczą w reakcjach tribochemicznych. W wyniku wyemitowania elektronów powierzchnia jest naładowana dodatnio. W mikroobszarze tarcia powstają pary jon dodatni metalu – elektron. Czas życia par jonowych zależy od stałej dielektrycznej ośrodka, odległości, na jaką oddalił się elektron od jonu, ruchliwości elektronów, szybkości spowalniania elektronu itd.

Średni czas życia par jonowych w niepolarnych węglowodorach ciekłych wynosi 10^{-8} – 10^{-9} s. W układach polarnych czas życia elektronu może być o kilka rzędów wielkości dłuższy. Czas równy 10^{-8} – 10^{-9} s jest dostateczny na to, aby zarówno elektron, jak i jon dodatni powierzchni mogły brać udział w reakcjach chemicznych ze składnikami układu.

Elektrony mają nadmiar energii i, dążąc do osiągnięcia równowagi energetycznej z otaczającym go środowiskiem, ulegają szybkiej termalizacji, czyli spowolnieniu. Proces ten obejmuje trzy etapy. Pierwszy etap trwa tak długo, aż energia elektronu spadnie poniżej najniższego poziomu wzbudzenia elektronowego cząsteczek. Elektrony o takiej energii nazywane są podwzbudzonymi. Mogą one tracić dalej energię, wzbudzając w cząsteczkach drgania oscylacyjne. Działanie takie będzie charakterystyczne dla drugiego etapu spowalniania i będzie trwać do chwili, kiedy energia elektronu spadnie do wartości 0,1 eV, tj. do wartości kwantu energii oscylacyjnej. Elektrony takie nazywane są elektronami podwibracyjnymi. Mechanizm trzeciego etapu nie jest jasny. Przypuszcza się, że elektron traci swoją energię na rzecz rotacji cząsteczek ośrodka oraz drgań międzycząsteczkowych.

Dalsze losy elektronu zależą od jego odległości od jonu macierzystego oraz od właściwości ośrodka. Jeżeli elektron ulegnie termalizacji zanim wyjdzie ze strefy działania pola kulombowskiego, to powraca on do jonu macierzystego. Proces ten nazywany jest rekombinacją bliźniaczą. Zachodzi ona z reguły wtedy, gdy odległość między jonem i elektronem jest nie większa od r_k . Dla węglowodorów w temp. 300 °K wartość r_k wynosi 28 nm. Rekombinacja bliźniacza zachodzi w czasie od 3×10^{-11} do 10^{-7} s. Te elektrony, które uniknęły rekombinacji bliźniaczej, mają czas życia znacznie dłuższy. Jeżeli elektron oddziałuje z jedną tylko cząsteczką, to w wyniku tej reakcji powstaje mniej lub bardziej stabilny anion. Możliwa jest także sytuacja, kiedy elektron oddziałuje w tym samym czasie z kilkoma cząsteczkami. Taki elektron nazywany jest solwatowanym. Jego ruchliwość w fazie ciekłej jest tego samego rzędu co jonu ujemnego. Solwatacja zachodzi efektywnie w układach polarnych, np. w alkoholach, w których tworzenie pułapek solwatacyjnych jest ułatwione istnieniem w cząsteczce momentu dipolowego. Także w roztworach niepolarnych istnieć mogą solwatowane elektrony i pułapki solwatacyjne. Jak wiadomo, w wyniku absorpcji promieniowania w układach organicznych powstają reaktywne produkty pośrednie, takie jak: jony, cząsteczki wzbudzone i rodniki. W wyniku oddziaływania z inną cząsteczką tracą one lub zmieniają swoją aktywność chemiczną, a proces ten nazywa się przeniesieniem reaktywności.

Elektron, który porusza się w pobliżu cząsteczki, indukuje w niej moment dipolowy. Moment ten staje się czynnikiem, który wiąże elektron z cząsteczką i umożliwia utworzenie jonu. Jeżeli w atomie lub cząsteczce wszystkie orbitale są już obsadzone, elektron lokuje się na jednym z wyższych orbitali. Powstałe w ten sposób aniony są bardzo nietrwałe i ulegają natychmiastowemu

rozpadowi. Przykładem mogą być jony H_2^- , He^- , Ne^- . Z kolei atomy, takie jak F, Cl, Br, mają niezapełniony ostatni orbital, dzięki czemu łatwo tworzą stabilne jony. O tym, czy utworzony jon będzie trwały, decyduje powinowactwo elektronowe atomu lub cząsteczki. Można je wyrazić wzorem:

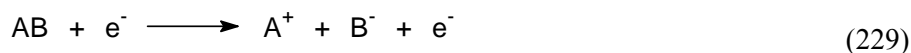
$$A = E^0 - E^- \quad (225)$$

gdzie: E^0 , E^- oznaczają energię stanu podstawowego cząsteczki lub atomu i odpowiedniego anionu.

Jeżeli powinowactwo A jest większe od zera, anionorodnik jest trwały. Powinowactwo elektronowe definiujemy jako energię wydzieloną w procesie przyłączenia elektronu przez obojętny atom lub cząsteczkę. Jest to więc energia reakcji:

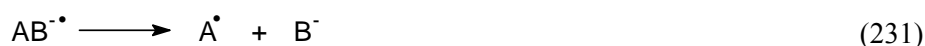


Reakcje cząsteczek z elektronami w dużym stopniu zależą od energii elektronów. Trzy zasadnicze typy reakcji w kolejności wzrastającej energii kinetycznej elektronów są następujące:



Energia opuszczających powierzchnie tarcia elektronów jest znacznie poniżej 10 eV, przeważnie wynosi od 1 do 4 eV. Jest ona zbyt niska, aby tworzyć jony dodatnie w zderzeniu z cząsteczkami organicznymi według reakcji (228). Minimum energii elektronu, aby zaszła reakcja (227), wynosi < 1 eV, wolne rodniki tworzą aniony z egzoelektronami o jeszcze niższej energii. Wychwyty elektronu według reakcji (227) jest procesem rezonansowym i zachodzi dla takich energii elektronu, które w jonie $AB^{\cdot-}$ odpowiadają określonym poziomom energetycznym. Utworzony anionorodnik $AB^{\cdot-}$ może ulec rozpadowi, jeśli energia elektronu wynosi ponad 2 eV.

W cząsteczkach małych proces ten trwa bardzo krótko (ok. 10^{-13} s). W większych cząsteczkach, gdzie nadmiar energii może być rozkładany na całą cząsteczkę, trwa dłużej (ok. 10^{-6} s). Anionorodniki rozpadają się na anion i wolny rodnik według reakcji:

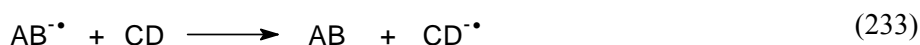


Lokalizacja elektronu zależy od względnego powinowactwa elektronowego atomów A i B. Reakcje (230) i (231) zachodzą wtedy, kiedy powinowactwo elektronowe atomu A lub B będzie większe niż energia wiązania A – B; w przeciwnym przypadku powstaje trwały jon AB^{\bullet} . Jodowodór HJ wychwytuje elektron i rozpada się na jon jodkowy i wolny rodnik wodoru:



Dzieje się tak dlatego, ponieważ powinowactwo elektronowe jodu wynosi 3,3 eV, natomiast energia wiązania H – J jest równa 3,0 eV. Odwrotnie zachowuje się tlen, który tworzy anion O_2^{\bullet} . Powinowactwo elektronowe tlenu wynosi 2,3 eV, a energia wiązania O–O aż 5,1 eV. Wychwytywanie elektronu nie zachodzi powyżej pewnej energii elektronu. Jest to związane z tym, że elektrony o energii $\gg 1$ eV przebywają w pobliżu cząsteczki zbyt krótko, aby przyciągające siły elektron – cząsteczka zdążyły zadziałać, zanim wyjdzie on z pola ich działania. Jeżeli jednak dojdzie do zderzenia takiego elektronu z cząsteczką, prowadzi ono do jej dysocjacji zgodnie z reakcją (228).

Z procesami wychwytywania elektronu jest związane zjawisko przeniesienia elektronu. Proces przeniesienia elektronu można opisać ogólnym równaniem:



Reakcja (233) jest możliwa, jeżeli powinowactwo elektronowe cząsteczki CD jest wyższe niż AB. Reakcje przeniesienia elektronu (233) są dość rzadkie.

W wyniku emisji elektronu z powierzchni tarcia tworzą się na niej ładunki dodatnie, zwykle na wierzchołkach nierówności. Elektrony emitowane z powierzchni tarcia są wychwytywane przez najbliższe powierzchni cząsteczki bazy olejowej i dodatków, powstałe anionorodniki i aniony reagują z naładowaną dodatnio powierzchnią tarcia, tworząc organometaliczną lub nieorganometaliczną warstwę, zabezpieczającą przed zużyciem i obniżającą opory tarcia, a utworzone z rozpadu anionorodniki i bardzo reaktywne wolne rodniki

uczestniczą w szeregu innych reakcji z innymi wolnymi rodnikami i cząsteczkami obojętnymi środka smarowego. Jeśli w styku tarciovym występują duże naprężenia ścinające, następuje wtedy rozpad związków organicznych na wolne rodniki, które uczestniczą dalej w wychwytywaniu egzoelektronów i w innych reakcjach ze składnikami środka smarowego.

Ponieważ różna jest zdolność tworzenia i reaktywność poszczególnych wolnych rodników, różny będzie ich wpływ na zachodzące reakcje tribochemiczne i powstające produkty podczas tarcia granicznego. Liczne reakcje tribochemiczne są niezależne od temperatury, ich energia aktywacji jest bardzo mała. Wynika to z faktu tworzenia w niskoenergetycznej reakcji z egzoelektronem przejściowych związków – anionorodników, które są bardzo reaktywne.

Liczne prace Kajdasa [148, 164–169] wyjaśniają reakcje związków organicznych z udziałem elektronów w procesie tarcia granicznego i mechanizmy reakcji tribochemicznych: węglowodorów, dodatków siarkowych, alkoholi, estrów, polifenyloeteru, organicznych związków cyny i twardych i miękkich kwasów i zasad, oraz reakcji tribopolimeryzacji, utlenianie powierzchni tarcia. Węglowodory nasycone i aromatyczne są jonizowane egzoelektronami, ich anionorodniki reagują z dodatnio naładowaną powierzchnią tarcia. Mechanizm ten wyjaśnia tworzenie się wodoru z węglowodorów parafinowych w obecności wody na powierzchni tarcia oraz szereg nietypowych właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych węglowodorów parafinowych i aromatycznych podczas tarcia w atmosferach z tlenem i obojętnych. Mechanizm jonorodnikowy dobrze tłumaczy również obniżenie współczynnika tarcia powierzchni azotku krzemu smarowanych *n*-heksadekanem w obecności wody [164]. W tych warunkach na powierzchni tarcia powstaje SiO₂, a opory tarcia są obniżane w wyniku obecności tam tworzonych anionorodnika n-C₁₆H₃₄OH⁻.

Różnice w efektywności przeciwzatarciowej pomiędzy monosulfidami i disulfidami wyjaśniają bardzo dobrze ich reakcje z elektronami [165].

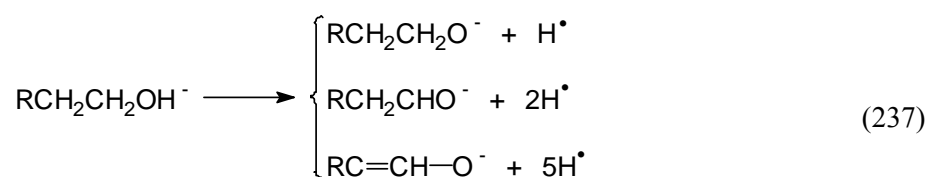


Tiorodnik reaguje bardzo łatwo z elektronami o niskiej energii:



Właściwości przeciwzużyciowe disulfidów są lepsze, gdyż tiorodnik reaguje z elektronami o niskiej energii; wtedy powstaje więcej anionu tiolanowego reagującego i rozpadającego się łatwo do siarczku żelaza w reakcji z żelazem powierzchni tarcia. W przypadku disulfidu i monosulfidu w reakcjach z elektronami tworzy się również acetylen, który łatwo polimeryzuje na powierzchni tarcia do polimerowej warstwy przeciwzużyciowej.

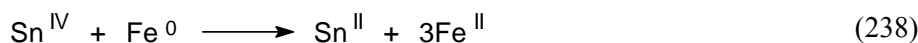
Anionorodniki alkoholi tłuszczowych [166] rozpadają się na aniony, anionorodniki i wolny rodnik wodoru według reakcji (237). Powstałe aniony i anionorodniki chemisorbują się na powierzchni tarcia, a wolne rodniki wodoru rekombinują do wodoru cząsteczkowego, którego obecność jest potwierdzona w procesach obróbki skrawaniem aluminium z udziałem w smarowaniu alkoholi. Chemisorbowane aniony alkoholi rozkładają się na powierzchni tarcia w alkeny i alkiny, które polimeryzują na powierzchni tarcia; utworzona warstwa tribopolimeru działa dodatkowo przeciwzużyciowo i przeciwtarciowo.



W reakcji estrów z elektronem powstają głównie aniony karboksylowe tworzące z metalem powierzchni tarcia sole metali, w przypadku estrów kwasów tłuszczowych mydła tych metali [164].

Zużycie stali smarowanej polifenyloeterem jest znacznie mniejsze w atmosferze wilgotnego azotu niż suchego. Elektrony jonizują wodę, która w reakcji z eterem tworzy $(\text{PhO})_n^-$ jon chemisorbowany na powierzchni tarcia zmniejszający jej zużycie [164].

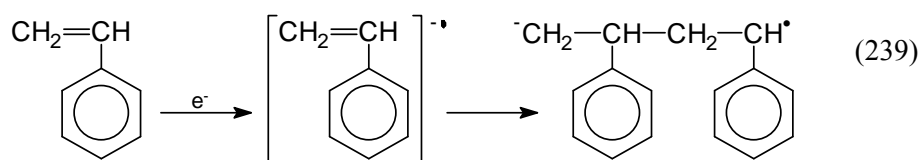
W reakcji kompleksów cyny (IV) z żelazem na powierzchni tarcia:



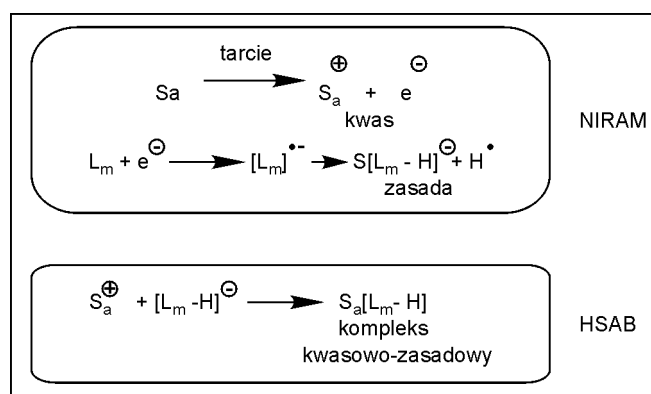
cyna (IV) jest redukowana w reakcji z egzoelektronami do wykrywanej na powierzchni tarcia cyny metalicznej. Podobnie przebiega reakcja z dialkyloditiofosforanem niklu; na powierzchni tarcia wykrywa się również nikiel metaliczny [164].

Tribopolimeryzacja monomerów [167, 168] z udziałem egzoelektronów przebiega z utworzeniem anionorodnika prekursora polimeryzacji, np. styrenu,

który reaguje z następną cząsteczką monomeru, inicjując polimeryzację anionową i rodnikową.



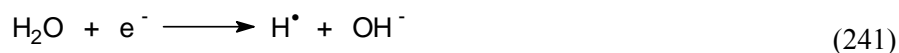
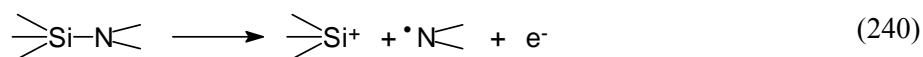
Liczne prace Kajdasa nad rolą anionorodników w reakcjach tribochemicznych omówione zostały w artykule przeglądowym [164]; opierając się na nich, autor podał mechanizm reakcji ujemnych jonów i anionorodników pod nazwą NIRAM. Kajdas rozwija ten mechanizm dalej i tłumaczy reakcje tribochemiczne reakcjami twardych i miękkich kwasów i zasad (HSAB) [169]. Rysunek 109 przedstawia mechanizm NIRAM–HSAB.



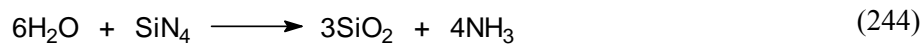
Rys. 109. Mechanizm smarowania NIRAM–HSAB;
 S_a – powierzchnia tarcia, L_m – cząsteczka środka smarowego,
 e^{-} – elektron emitowany w czasie tarcia granicznego [169]

Łączy on reaktywność składników środka smarowego i powierzchni tarcia ciała stałego. Emitowane z powierzchni tarcia egzoelektrony (pierwszy etap) powodują powstawanie dodatniego ładunku powierzchni i w zderzeniu z cząsteczkami organicznymi tworzą anionorodniki lub aniony. Produkt przemiany cząsteczki organicznej – składnika środka smarowego reaguje jako zasada z naładowaną powierzchnią metalu, który jest kwasem. Wśród twardych kwasów są kationy metali na najwyższym stopniu utlenienia (np.: Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+}). Twarde zasady (m.in. H_2O , OH^- , ROH , F^- , RO^-) charakteryzują się silnym powinowactwem elektronowym. Metale są kwasami słabymi, jednak na skutek emisji egzoelektronu uzyskują ładunek dodatni i stają się kwasami

Lewisa o średniej oraz dużej mocy. W ujęciu tribologicznym oddziaływania pomiędzy miękkimi kwasami i zasadami odnoszą się do zjawisk adsorpcyjnych, natomiast relacje twardy kwas – twarda zasada są związane z reakcjami tribochemicznymi. Bardzo dobrym przykładem potwierdzającym ten mechanizm jest reakcja tribochemiczna azotku krzemu z wodą. Przebiega ona według następujących etapów:



W reakcji tribohydrolizy azotku krzemu [170] powstaje amoniak i tlenek krzemu zgodnie z reakcją:



8. BADANIA TRIBOLOGICZNE I REAKCJI TRIBOCHEMICZNYCH

8.1. BADANIA TRIBOLOGICZNE

Metody przyspieszonego tarcia i zużycia są stosowane do badania materiałów części maszyn i eksploatacyjnych warunków występujących w węzłach tarcia rzeczywistych maszyn i urządzeń mechanicznych. Metody te są bardzo tanie i szybkie. W stosowanych testach wymagana jest standaryzacja, wysoka powtarzalność wyników, krótki czas trwania testów i prostota pomiaru.

Wybór metodologii badań składa się z czterech elementów:

- symulacji węzła tarcia,
- przyspieszenia otrzymania próbki,
- pomiaru tarcia,
- pomiaru zużycia.

Najważniejsza jest symulacja warunków pracy węzła tarcia.

Badania tribologiczne możemy prowadzić w warunkach laboratoryjnych lub eksploatacyjnych. Na podstawie badań laboratoryjnych można wnosić o zachowaniu się styku tarciovego w rzeczywistych warunkach eksploatacji maszyny. Badania takie umożliwiają dość szczegółową analizę fizycznych zjawisk tarcia i zużycia. Zasadniczą zaletą tego typu badań jest ich mały koszt. Zazwyczaj w badaniach laboratoryjnych usiłuje się modelować rzeczywiste warunki pracy styku tarciovego. Modeluje się geometrię styku, kinematykę i dynamikę obciążenia, prędkość ruchu, naciski jednostkowe, smarowanie.

Badania eksploatacyjne możemy podzielić na badania programowe i nieprogramowe (statystyczne).

Do programowych badań eksploatacyjnych maszyna jest specjalnie oprzyrządowana i badana w warunkach przewidzianych programem. Warunki programowania badań sporządzane są następująco: rejestruje się statystyczne wartości poszczególnych parametrów (obciążenia, prędkości, przyspieszenia, temperatury itd.), które charakteryzują eksploatację badanej maszyny. Na tej podstawie sporządzany jest program modelujący warunki eksploatacyjne. Warunki te powinny się pokrywać ze średnimi statystycznymi warunkami eksploatacyjnymi.

Badania eksploatacyjne nieprogramowe są prowadzone na wybranej losowo grupie maszyn eksploatowanych w rzeczywistych warunkach. Zaletą tego typu badań jest to, że wyniki pomiarów są bezpośrednio użyteczne, nie wymagają korekcji. Wadą badań użytkowych jest duży koszt wynikający z ilości i wartości badanych obiektów, trudności technicznych i długiego czasu badań.

W zasadzie wszystkie rodzaje badań tribologicznych powinny być przeprowadzone zanim maszyna będzie produkowana masowo i przekazana do eksploatacji. Niezależnie od rodzaju badań tribologicznych należy prowadzić pomiary ilościowe oporów tarcia (siła tarcia, moment tarcia) oraz pomiary intensywności zużywania i wartości zużycia. Cel badań, czas trwania próby i wymagana dokładność pomiaru warunkują wybór metody pomiaru i sposobu oceny wartości zużycia, intensywności zużywania lub oporów tarcia. Metody badań tarcia powinny umożliwiać pomiar oporów tarcia w funkcji obciążenia, czasu współpracy pary tarczej, temperatury powierzchni tarcia, prędkości itp. Wyniki badania siły tarcia i intensywności zużywania badanych styków materiałów powinny być wykorzystywane przy konstruowaniu maszyn oraz w ich eksploatacji.

Kryterium wyboru maszyn badawczych jest determinowane celem badań, uwzględniającym warunki eksploatacji węzłów tarcia utworzonych z badanych materiałów w rzeczywistych maszynach. Ze względu na cel badań rozróżnia się trzy rodzaje maszyn badawczych:

- maszyny do badania tarcia i zużycia według dowolnie programowanych warunków (np. w próżni, w atmosferze gazów obojętnych, w podwyższonej lub obniżonej temperaturze). Maszyny te umożliwiają przeprowadzenie badań podstawowych, zwłaszcza z zakresu fizycznych praw tarcia i zużycia styków tarciovych. Za ich pomocą można ustalić wpływ poszczególnych czynników na wartość oporów tarcia i intensywność zużywania tarcz elementó maszyn;
- maszyny do badania tarcia i zużycia elementó w warunkach zbliżonych do rzeczywistych warunkó eksploatacji maszyn, do których dobrano materiały na podstawie badań na danej maszynie;
- maszyny uniwersalne do badania tarcia i zużycia w dowolnych warunkach. Maszyny te umożliwiają programowanie obciążení, prędkości i atmosfery otaczającego środowiska.

Przy normalizacji maszyn do badania tarcia i zużycia uwzględnia się rodzaje tarcia tylko w zależności od ilości i jakości czynnika smarującego w badanym styku, a mianowicie: tarcie suche, tarcie graniczne, tarcie mieszane i tarcie płynne. Substancja pośrednicząca między tarczami elementami maszyn może być w stanie stałym, ciekłym lub gazowym.

Konstruowana maszyna do badania tarcia i zużycia powinna zapewnić uzyskanie wymaganego rodzaju tarcia między próbką i przeciwpóbką, a więc powinna zapewnić wymagany rodzaj ruchu styku tarczego oraz utrzymać odpowiednie prędkości i przyspieszenia. W zasadzie istnieje współpraca

elementów maszyn przemieszczających się względem siebie ruchem tocznym lub ślizgowym. Mogą również występować połączenia wszystkich rodzajów ruchu. Maszyna powinna umożliwić realizację odpowiedniego rodzaju ruchu w sposób ciągły lub okresowy (postępowo-zwrotny lub oscylacyjny).

Kryterium klasyfikacji maszyn z punktu widzenia dynamiki obciążenia powinno uwzględniać wartości nacisków jednostkowych i rodzaj obciążenia (stałe, zmienne lub udarowe).

W zależności od rozwiązania konstrukcyjnego mechanizmu obciążającego rzeczywiste naciski jednostkowe mogą być stałe lub zmienne. Mechanizm obciążający może realizować naciski w parze trącej poprzez układ mechaniczny (sprężyna, ciężar), hydrauliczny, pneumatyczny lub magnetyczny.

Niezależnie od kinematyki ruchu i dynamiki obciążenia maszyna powinna umożliwić realizację takiego rodzaju tarcia, który wywoła przewidziany rodzaj zużycia. Jeśli maszyna ma zapewnić badania, których celem jest poznanie samego procesu tarcia i zużycia, wtedy kryterium klasyfikacji maszyn badawczych z punktu widzenia rodzaju zużycia jest bardzo istotne. Natomiast przy badaniach tarcia i zużycia odwzorowujących warunki eksploatacji maszyna badawcza musi zapewnić tylko dominujący wpływ badanego rodzaju zużycia.

Na przykład przy badaniu odporności na zużycie ściernie materiałów okazało się, że wykonane elementy maszyny uległy również nieznacznemu zużyciu korozyjnemu. W badaniach ten drugi rodzaj zużycia można pominąć, aby ułatwić interpretację wyników badań.

Makrogeometria badanego styku jest istotną cechą konstrukcyjną maszyn do mierzenia wartości współczynnika tarcia i intensywności zużywania. Najczęściej spotyka się następującą makrogeometrię styku próbki z przeciwpróbką (rys. 110) [8]:

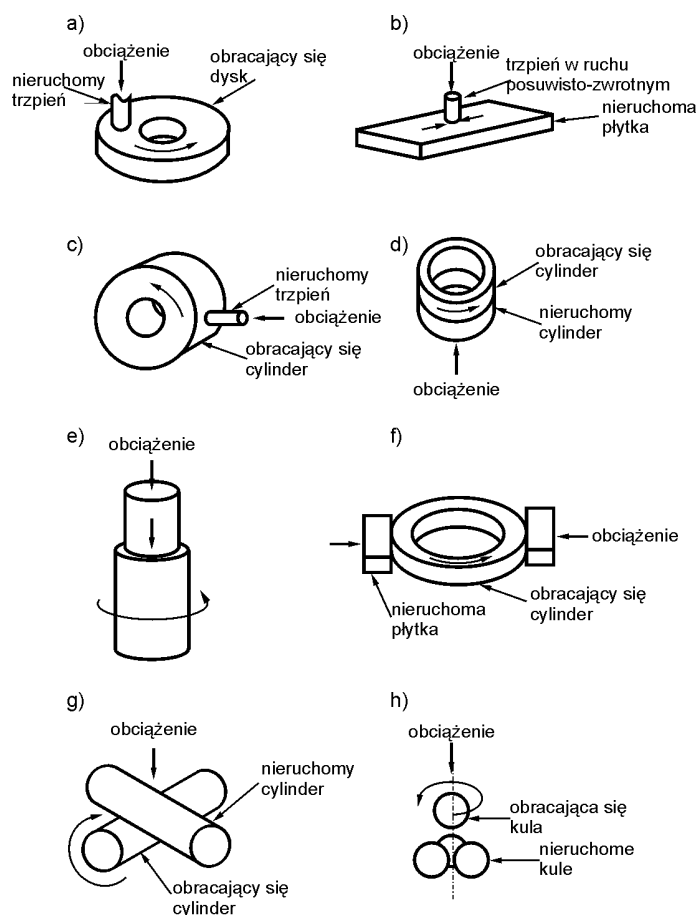
- a) styk punktowy (kula – dysk),
- b) styk liniowy (cylinder – dysk),
- c) styk powierzchniowy (płaszczyzna –płaszczyzna).

Podany podział jest uzasadniony teoretycznie, ponieważ w rzeczywistych warunkach pracy styku tarcioowego zawsze występuje styk powierzchniowy, gdyż zachodzą sprężyste lub nawet plastyczne odkształcenia powierzchni styku.

Intensywność odprowadzenia ciepła od trących powierzchni warunkuje rodzaj zużycia. W maszynach do badania tarcia i zużycia stosowane są następujące sposoby odprowadzania ciepła:

- naturalna wymiana ciepła pomiędzy trącymi powierzchniami a otoczeniem;
- odprowadzanie ciepła od trących powierzchni przez płyn chłodzący, omywający te powierzchnie;

• odprowadzanie ciepła od trących powierzchni przez płyn chłodzący przepływający wewnątrz próbki lub przeciwnie, ale nieomywający powierzchni trących.



Rys. 110. Schematy styków tarcyjnych stosowanych w badaniach tarcia ślizgowego i zużycia:

a) trzpień – tarcza, b) trzpień – płaszczyzna, c) trzpień – cylinder, d) płaszczyzna – płaszczyzna, e) trzpień – płaszczyzna, f) płaszczyzna dociskowa – obracający się cylinder, g) skrzyżowane cylindry, h) cztery kule

Możliwości pomiaru wartości siły tarcia, zużycia, intensywności zużywania i temperatury w obszarach styku trących powierzchni są uzależnione od rodzaju maszyny badawczej. W większości maszyny badawcze umożliwiają pomiar siły tarcia i całkowitego zużycia, rzadziej natomiast można za pomocą maszyn dokonywać ciągłego pomiaru intensywności zużywania oraz temperatury na powierzchni tarcia. Wartości siły tarcia i zużycia oraz intensywność zużywania

i temperaturę w obszarach styku trących powierzchni można mierzyć metodami omówionymi poprzednio.

W książce Hebdy i Wachala [1] (str. 468–572) omówione są metody pomiarów zużycia i temperatury powierzchni trących, planowania badań tribologicznych i sposoby opracowania wyników badań.

8.2. BADANIA REAKCJI TRIBOCHEMICZNYCH

Badanie reakcji tribochemicznych przeprowadza się w maszynach tarcio-
wych do tribologicznych badań modelowych o różnorodnych rodzajach
geometrii styków tarcio-
wych. Powszechnie stosowane są aparaty: trzpień – kula
i czterokulowy. Węzły tarcia maszyn tarcio-
wych spełniają rolę reaktorów
tribochemicznych. Ze względu na różnorodność czynników wpływających na
przebiegające tam reakcje chemiczne, do ich śledzenia stosuje się różnorakie
podejścia badawcze i różne techniki analityczne. Biorąc pod uwagę bardzo małą
objętość, w której zachodzą reakcje tribochemiczne dolne stężenia oznaczanych
substancji są bardzo niskie, metody analityczne muszą być czułe i dokładne
w tych zakresach stężeń. Badania reakcji tribochemicznych przeprowadza się
analizując jakościowo i ilościowo składniki środka smarowego w czasie i po
procesie tarcia oraz analizując również powierzchnie tarcia w czasie procesu,
a najczęściej po zakończeniu tarcia. Bardzo często stosuje się dodatkowe,
uzupełniające badania fizykochemiczne, zwane imersyjnymi, przeważnie
dodatków uszlachetniających środki smarowe (np. termiczny rozkład samych
dodatków i w olejach, w obecności proszków, powierzchni płytek, kulek
łożyskowych lub drutów, przemiany termiczne z wykorzystaniem termicznej
analizy różnicowej i inne).

Przebieg reakcji tribochemicznych obserwuje się analizując przemiany
chemiczne składników środka smarowego metodami spektroskopowymi, takimi
jak: podczerwień (IR) i jej bardziej czuła odmiana z transformacją Fouriera
(FTIR), magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) jąder: fosforu-31 (^{31}P NMR)
i wodoru (^1H NMR), elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR).
W analizach stosuje się różne metody rozdziału, takie jak: chromatografię
gazową (GC) z detekcją związków metodami: płomieniowo-jonizacyjnymi
(FID), wychwytu elektronów (ECD), płomieniowo-fotometrycznymi (FPD),
FTIR i spektrometrii masowej (MS) oraz chromatografią cieczową wysoko-
ciśnieniową (HPLC) z różnymi kolumnami do rozdziału (często techniką
żelową) i różnymi metodami detekcji.

Bardzo dużo informacji o przebiegu reakcji tribochemicznych wnoszą
analizy powierzchni tarcia. Znanych jest wiele technik analizy powierzchni ciała
stałego, jednak praktyczne zastosowanie znalazło kilka metod. Są to

spektroskopie: elektronów Augera (AES), fotoelektronów promieni X (XPS) zwana też elektronową spektroskopią do analizy chemicznej (ESCA), odbiciowe spektroskopie z transformacją Fouriera w podczerwieni FTIR i Ramana oraz mikrosonda elektronowa i analiza dyspersji energii promieni X (EDAX), (EDX). Od kilkunastu lat używane są do badań tribologicznych na poziomie atomowym najnowsze techniki analizy, mikroskopie: elektronowa tunelowa (STM) i siły atomowej (ATM). Szczegółowe omówienie tych technik analizy powierzchni w badaniach trybologicznych znajduje się w pracach Glaesera [171] i Chunga [172].

Bardzo użytecznymi technikami badania składu i rodzaju wiązań związków chemicznych występujących w warstwach granicznych są odmiany spektroskopii absorpcji promieni X – EXAFS, NEXAFS i szczególnie XANES.

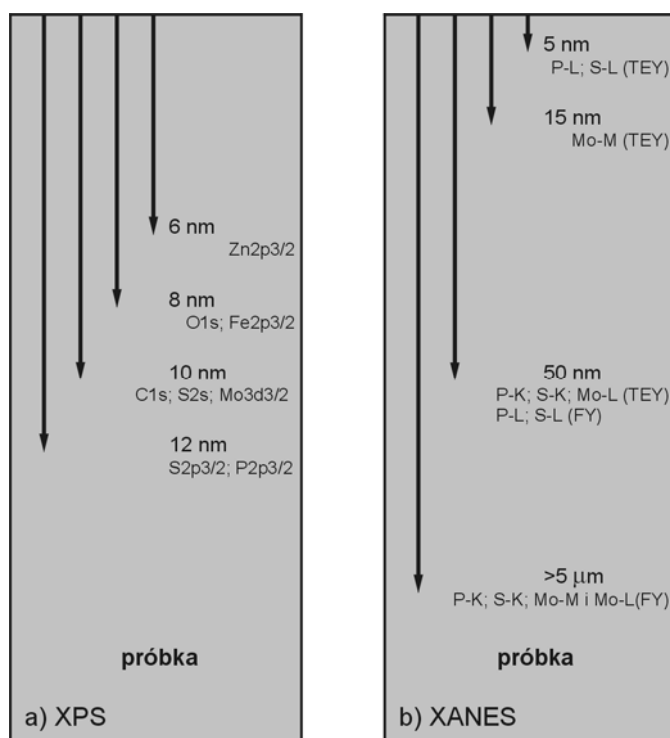
W analizach EXAFS, NEXAFS i XANES stosuje się promienie X otrzymane w synchrotronie. Promieniowanie synchrotronowe jest promieniowaniem elektromagnetycznym pojawiającym się, gdy naładowane elektrycznie cząstki poruszają się po zakrzywionym torze. Po raz pierwszy zostało zaobserwowane jako efekt uboczny w akceleratorach cząstek – synchrotronach. Budowa synchrotronów jest optymalizowana pod kątem emisji promieniowania elektromagnetycznego. Promieniowanie to charakteryzuje się ogromną intensywnością, szerokim zakresem widmowym rozciągającym się od podczerwieni do promieniowania rentgenowskiego, kolimacją wiązki, określoną impulsową strukturą czasową i zdefiniowanym stanem polaryzacji. Pozwala to otrzymywać mierzalny efekt absorpcji wysokochromatycznej wiązki promieniowania X z bardzo małej próbki w bardzo krótkim czasie w zakresie krawędzi absorpcji badanych pierwiastków.

W spektroskopii absorpcji promieni X – *extended fine structure* (EXAFS) próbka jest oświetlana monochromatyczną wiązką promieniowania X. Energia fotonów zmienia się w zakresie, który zawiera krawędź absorpcji badanego pierwiastka w próbce. Poniżej tzw. energii przejścia, fotony nie mogą wzbudzić atomów danego pierwiastka do wyższego poziomu energetycznego; dla energii równej energii przejścia następuje gwałtowny wzrost absorpcji, a dla wyższych energii – jonizacja atomu. Elektrony oderwane od „swojego” atomu ulegają rozproszeniu na atomach otaczających emiter. Wsteczne, rozproszone mogą być powtórnie wychwycone przez emiter (opisany proces jest kwantowym i w rzeczywistości sekwencja czasowa nie ma miejsca). Proces jest zależny od energii fotonów i w widmie absorpcji obserwowana jest seria oscylacji, które niosą informację o liczbie koordynacyjnej dla badanego składnika próbki, o atomach sąsiednich i o ich odległościach od emitera.

W spektroskopii absorpcji promieni X – *near edge fine structure* (NEXAFS) i *near edge* (XANES) próbka jest oświetlana monochromatyczną wiązką promieniowania X. Energia fotonów zmienia się w zakresie, który zawiera krawędź absorpcji badanego pierwiastka w próbce. Badane jest widmo

absorpcyjne blisko progu jonizacji dla danego składnika próbki. Kształt tego widma zależy od stanu utlenienia, lokalnej symetrii, a nawet od takich szczegółów, jak kąty wiązań chemicznych. Metoda ta jest używana do badań struktury związków chemicznych, w tym także organicznych, zmian stopnia utlenienia w katalizatorach itp.

Zmiany w rozkładzie ładunku wokół danego atomu w różnym otoczeniu chemicznym mogą wpływać na energię wiązań i powodować przesunięcie krawędzi absorpcji obserwowanej w XANES. Technika XANES daje dużo większe chemicznie zróżnicowane widma niż XPS i można analizować nią warstwy na znacznie większą głębokość niż metodą XPS (rys. 111).



Rys. 111. Porównanie głębokości analizy XPS i XANES
(FY – intensywność fluorescencji, TEY – całkowita wydajność elektronu)

Na absorpcję XANES nie wpływają tak silnie atomy i odległość między nimi, jak wiązania i stopień utlenienia atomów, z których elektron jest wyrzucany. Jest to metoda bardzo czuła dla małego przemieszczenia atomowego, wykazuje przejście od chemisorpcji do utlenienia, zawiera informacje o szczegółach stereochemicznych (kąty pomiędzy wiązaniami i geometrie koordynacyjne).

W analizie XANES do rejestracji widm fotoabsorpcji stosuje się techniki: detekcji całkowitej wydajności elektronowej (*total electron yield*) (TEY) do analizy wierzchniej warstwy powierzchniowej o grubości do około 5 nm i wydajności fluorescencji (FY) do analizy warstwy o grubości do 50 nm. FY jest mniej czuła od TEY o rzędy wielkości. Obie techniki pozwalają analizować niedestrukcyjnie przeciwwżyciowe warstwy graniczne. Metoda XANES jest bardzo czuła w przypadkach chemicznego otoczenia atomów P, S, Si. Widma fotoabsorpcji XANES pozwalają analizować w warstwie obok P, S, Si również Ca, O i Fe.

W praktyce nie jest możliwe teoretycznie przewidzieć zależności pomiędzy składem cząsteczkowym i strukturą widma XANES, zatem warstwy powierzchniowe są analizowane przez ich porównanie z otrzymanymi warstwami modelowymi. Technika ta i w mniejszym stopniu EXAFS są wykorzystywane do analizy bardzo cienkich warstw, a przy ich modyfikacji (użycie synchrotronu promieniowania spolaryzowanego – *polarized synchrotron radiation*) można badać cząsteczkowe orientacje, takie jak nachylenie zaadsorbowanych cząstek albo osadzonych monowarstw środka powierzchniowo czynnego i węglowodorów na ciele stałym. Zaletą tych technik jest, że nie wymagają próżni ani przemywania powierzchni, powierzchnie mogą być chropowate, a analizę XANES można nawet stosować bezpośrednio w styku tarciovym. To pozwala badać naturę chemiczną otrzymywanych w procesie tarcia warstw granicznych środka smarowego.

9. REAKCJE TLENU W UKŁADZIE TARCIOWYM

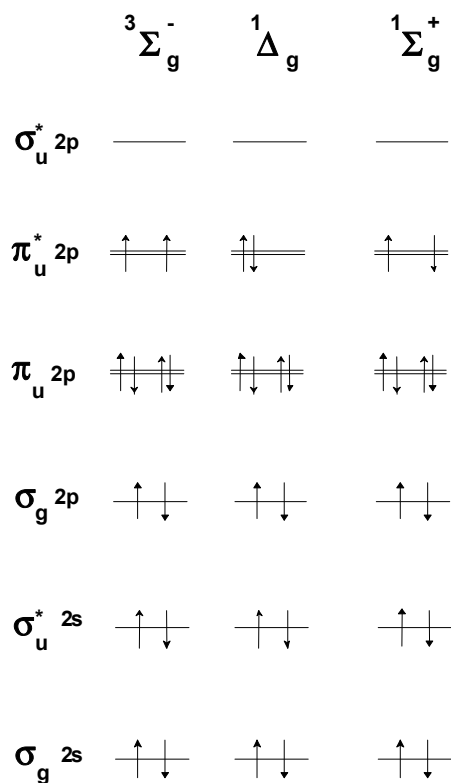
W procesie smarowania w atmosferze powietrza zawsze występuje rozpuszczony w środku smarowym tlen cząsteczkowy. Powoduje on destrukcję środka smarowego poprzez utlenianie baz olejowych i dodatków oraz reaguje z powierzchnią tarcia. Tribochemiczne reakcje tlenu z powierzchnią tarcia, zależnie od warunków występujących w styku tarciovym, powodują obniżenie lub zwiększenie zużycia.

Przy niskich stężeniach tlenu w środku smarowym tlen obniża zużycie w wyniku tworzenia antyadhezyjnych warstw tlenkowych. Przy jego wyższych stężeniach następuje nadmierne utlenianie powierzchni tarcia prowadzące do zwiększenia zużycia.

Zużycie utleniające w obecności środka smarowego łączy się z tworzeniem organicznych połączeń żelaza [173]. Obecność dodatków antyutleniających wpływa na wielkość zużycia i ilości tworzonych organicznych związków żelaza. Zużycie frettingowe stali wzrasta ze wzrostem stężenia tlenu [174]. Przypisuje się to tworzeniu wodoronadtlenków w reakcjach tlenu z węglowodorami bazy olejowej i następnie powstającym wolnym rodnikiem nadtlenkowym z żelazem powierzchni tarcia. Przy dodaniu do oleju silnikowego wodoronadtlenku występuje zwiększenie zużycia zaworów [175, 176]. Z kolei zużycie przy smarowaniu mieszaniną olej silnikowy – wodoronadtlenek bez dostępu tlenu z powietrza wyraźnie maleje. Rola tlenu w smarowaniu zmienia się bardzo, jeśli w oleju występują antyutleniacze, a szczególnie ZDTP.

Badania potwierdzają bardzo duży katalityczny wpływ kompleksów żelaza oraz rolę różnych aktywnych form tlenu cząsteczkowego i jego produktów pośrednich utworzonych z kompleksów metali przejściowych na utlenianie związków organicznych.

Na rys. 112 przedstawiono schemat konfiguracji elektronowych cząsteczki tlenu [177, 178]. Schemat ten pokazuje pewne, szczególne własności tej cząsteczki. Po pierwsze, stan trypletowy $^3\Sigma_g^-$ jest stanem podstawowym. Jeden elektron zajmuje jeden antywiązący orbital π , natomiast drugi elektron o tym samym spinie zajmuje drugi antywiązący orbital π prostopadły do poprzedniego. Tryplet jako stan podstawowy występuje bardzo rzadko wśród cząsteczek



Rys. 112. Konfiguracje elektronowe cząsteczki tlenu [177]

dwuatomowych. Druga, szczególna właściwość cząsteczki tlenu związana jest z jej stanami wzbudzonymi, to znaczy ${}^1\Delta_g$ i ${}^1\Sigma_g^+$. Oba stany wzbudzone są stanami singletowymi, o energii wyższej odpowiednio o 102,7 kJ/mol i 157,2 kJ/mol od energii stanu podstawowego [179, 180]. W stanie ${}^1\Delta_g$ elektrony zajmują ten sam antywiązący orbital π , natomiast w stanie ${}^1\Sigma_g^+$ każdy elektron zajmuje własny orbital molekularny. Stan ${}^1\Delta_g$ jest bardziej trwały niż stan ${}^1\Sigma_g^+$. Mimo że istnieją dwa stany singletowe cząsteczki tlenu, rozpowszechnione w literaturze pojęcie „tlen singletowy 1O_2 ” oznacza stan ${}^1\Delta_g$. Wynika to z faktu, że w stosowanych zwykle metodach otrzymywania tlenu singletowego stężenie formy ${}^1\Delta_g$ jest ok. 10^6 razy większe niż stężenie formy ${}^1\Sigma_g^+$ [179].

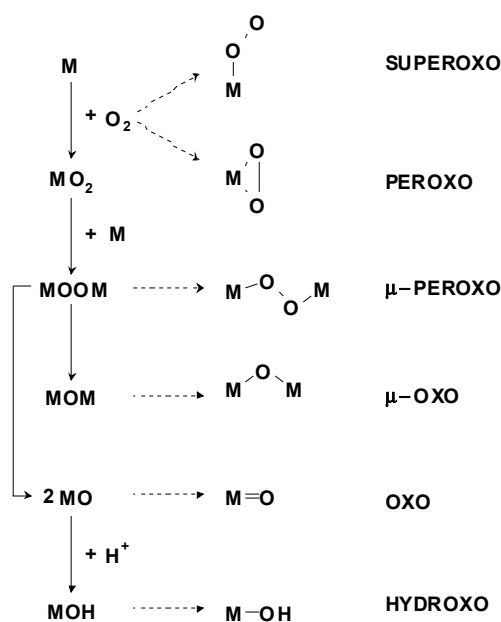
Z rozważań tych wynika, że cząsteczka tlenu w stanie podstawowym jest dwurodnikiem. A zatem należałoby oczekiwać, że będzie ona reagować w sposób charakterystyczny dla rodników. Jednak, mimo rodnikowego charakteru cząsteczki tlenu jest ona niezwykle inerta w stosunku do pozbawionych ładunku, diamagnetycznych substratów, tj. ok. 99% związków organicznych występujących w przyrodzie. Wynika to z faktu, że zgodnie z zasadą Pauliego, musi nastąpić zmiana stanu spinowego cząsteczki tlenu, aby mogła ona wyjaśnić reakcję ze związkiem diamagnetycznym. Proces ten wymaga nie tylko nakładu energii, ale i czasu. Dlatego jest mało prawdopodobne, aby nastąpiła zmiana stanu spinowego cząsteczki tlenu w trakcie istnienia kompleksu aktywnego. Restrykcje te nie odnoszą się do reakcji przeniesienia elektronu i z atomem wodoru oraz do reakcji z atomami i cząsteczkami zawierającymi niesparowane elektrony. Tak więc reaktywność tlenu związana jest z przeniesieniem elektronów. Aktywacja tlenu cząsteczkowego polegać będzie na przyłączeniu elektronu (lub atomu wodoru), co doprowadzi, w wyniku reakcji następczych, jak redukcja, hydroliza, dysproporcjonowanie, do powstania nowych, bardziej od tlenu reaktywnych produktów.

Utlenianie związków organicznych za pomocą tlenu cząsteczkowego musi być poprzedzone jego redukcją. Powstaje przy tym pytanie, czy tlen cząsteczkowy musi być zredukowany przed wejściem we właściwą reakcję prowadzącą do utlenienia związku organicznego, w trakcie całego procesu, czy też jest to niezbędne jedynie do zainicjowania procesu utleniania. Możliwe jest występowanie procesów, w których nadtlenek i tlen cząsteczkowy są jednocześnie wykorzystywane do utleniania substancji organicznych. W układach, w których utleniaczem jest tlen cząsteczkowy, częściowa redukcja tlenu jest niezbędna, przynajmniej do zainicjowania reakcji utleniania i jest to ogólna reguła dotycząca tych układów. Kompleksy metali w obecności tlenu cząsteczkowego i/lub nadtlenku wodoru ulegają wielu interesującym przemianom, w wyniku których powstaje szeroka gama czynników reakcyjnych. Reaktywność i selektywność tych czynników może być zmieniana i dostosowana do przebiegu najkorzystniejszego procesu poprzez zmianę sfery koordynacyjnej jonu metalu, głównie poprzez odpowiedni dobór ligandu i rozpuszczalnika. Mechanizmy tych procesów dopiero zaczynają być rozumiane i niezbędne staje się szersze prowadzenie systematycznych badań dla osiągnięcia pełnej kontroli reaktywności i selektywności reakcji utleniania.

Rysunek 113 przedstawia produkty pośrednie tworzące się podczas oddziaływania tlenu cząsteczkowego ze zredukowanymi formami kompleksów metali przejściowych.

Pierwszym etapem jest tworzenie się adduktu tlenu z jonem metalu MO_2 (w celu uproszczenia zapisu pominięto oznaczenie ligandów i ładunku jonu metalu). Addukt ten może mieć albo strukturę superoxo, jeżeli jeden elektron walencyjny jonu metalu jest przesunięty w stronę cząsteczki tlenu, lub strukturę

peroxo, gdy możliwe jest przesunięcie dwóch elektronów walencyjnych jonu metalu. Powstawanie adduktów metal – tlen cząsteczkowy zachodzi na skutek występowania bardzo słabych oddziaływań kowalencyjnych pomiędzy niesparowanymi elektronami cząsteczki tlenu a elektronami *d* metalu.



Rys. 113. Addukty powstające podczas oddziaływania tlenu cząsteczkowego ze zredukowanymi formami kompleksów metali przejściowych [181]

Należy jednak pamiętać, że w większości przypadków przesunięcie pary elektronowej w stronę tlenu jest bardzo małe [181–183]. Addukty te mogą dalej reagować z drugim jonem metalu, tworząc strukturę μ -peroxo MOOM, która może podlegać dalszym przemianom albo poprzez rozerwanie wiązania tlen–tlen z utworzeniem struktury oxo M=O lub poprzez eliminację jednego atomu tlenu, co prowadzi do struktury μ -oxo M–O–M. W wyniku hydrolizy adduktu oxo powstaje struktura hydroxo M–O–H.

Wszystkie z powyższych sześciu kompleksów tlenu z jonami metali mogą być potencjalnym źródłem atomów tlenu w reakcjach ze związkami organicznymi. Jednak rola kompleksów metali przejściowych w aktywacji tlenu cząsteczkowego jest skomplikowana – możliwych jest wiele dróg reakcji. Zwykle niezbędne jest spełnienie bardzo różnych warunków do selektywnego utleniania różnych substratów i często trudno dopatrzeć się prawidłowości co do roli metalu.

9.1. UTLENIANIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Efektom podjętych prób usystematyzowania reakcji utleniania związków organicznych za pomocą tlenu cząsteczkowego, katalizowanego kompleksami metali przejściowych [184, 185] jest klasyfikacja dokonana na podstawie roli, jaką jon metalu odgrywa w aktywacji tlenu i w reakcji utleniania.

Jon metalu tworzy addukt z cząsteczką tlenu, zwiększając gęstość chmury elektronowej w obrębie tlenu, a tym samym zdolność do reakcji rodnikowych. Powstały addukt nie podlega dalszym przemianom przedstawionym na rys. 113, lecz reaguje z substratem organicznym.

Substrat organiczny reaguje z adduktem oxo, który to addukt powstaje z jonu metalu i tlenu *via* kompleks μ -peroxo, w którym następuje rozerwanie wiązania O–O z utworzeniem dwóch adduktów oxo. Ze względu na fakt, że w tym przypadku obydwa atomy tlenu z cząsteczki są przyłączone do substratu, układ ten spełnia rolę dioksygenazy.

Podobnie jak w poprzednim przypadku, substrat organiczny reaguje z adduktem oxo. Addukt ten jest jednak wytworzony w wyniku reakcji jonów metalu z nadtlentem wodoru lub wodoronadtlentem organicznym. Zaobserwowano reakcje prowadzące do powstania struktury oxo w tych warunkach [186]. Nadtlenek jest zwykle generowany w roztworze poprzez redukcję tlenu cząsteczkowego. Mechanizm działania tego typu układów jest podobny do działania monooksygenaz.

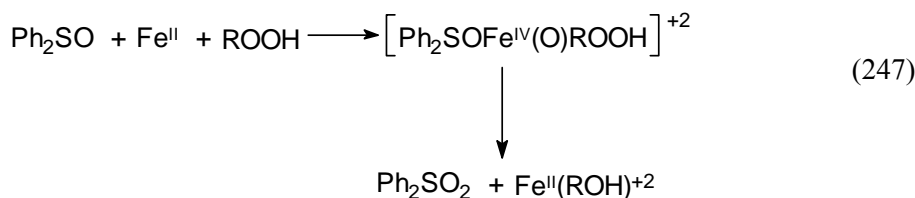
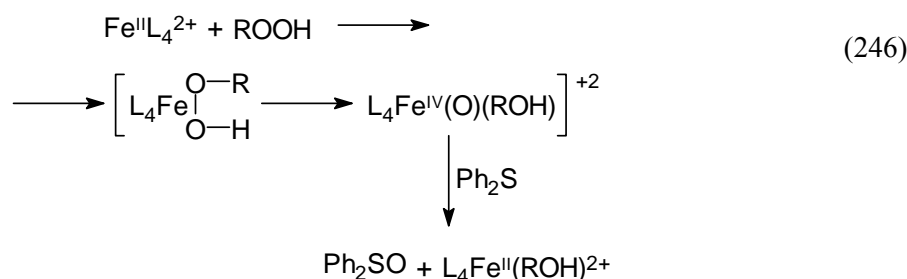
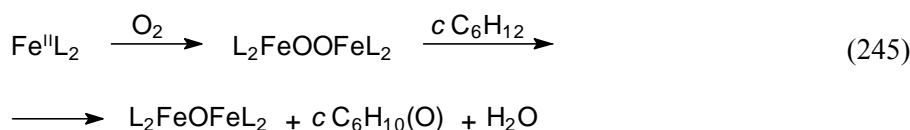
Czynnikiem reaktywnym jest μ -peroxo addukt tlenu z jonami metalu. Addukt ten może być wytworzony z tlenu cząsteczkowego i jonu metalu drogą przedstawioną na rys. 113 lub też w reakcji jonu metalu z wytworzonym wcześniej nadtlentem.

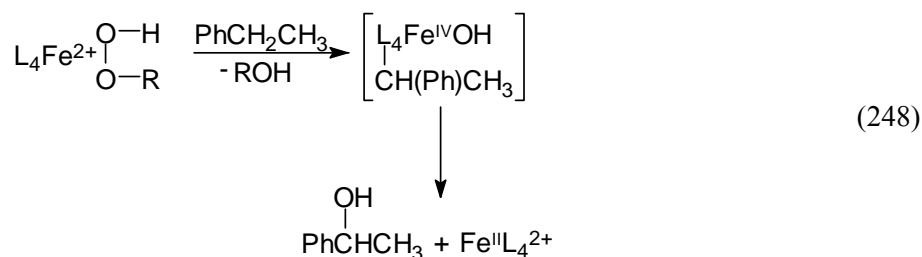
Substrat organiczny reaguje z kompleksem metalu o wyższym stopniu utlenienia. Powstający w wyniku reakcji kompleks metalu o niższym stopniu utlenienia jest utleniany tlenem cząsteczkowym lub nadtlentem. Z tego wynika, że tlen cząsteczkowy nie zawsze reaguje bezpośrednio z substratem organicznym, lecz często cząsteczka tlenu jest najpierw zredukowana do stanu nadtlentowego, który oddziałując z jonami metalu, daje właściwy czynnik utleniający.

Cechą charakterystyczną reakcji rodnikowych w przypadku związków alifatycznych jest silna tendencja do ataku na węgiel trzeciorzędowy, ze względu na większą stabilność rodników z niesparowanym elektronem na węglu trzeciorzędowym niż na węglu drugorzędowym czy pierwszorzędowym. I tak, w przypadku adamantanu stosunek ilości produktów otrzymanych w wyniku ataku na węgiel drugorzędowy do ilości produktów otrzymanych w wyniku ataku na węgiel trzeciorzędowy C_2/C_3 wynosi ok. 0,05 [187]. Z uwagi na ilość drugorzędowych i trzeciorzędowych atomów węgla w cząsteczce adamantanu stosunek C_2/C_3 powinien wynosić 3.

W publikacjach [187, 188] opisano utlenianie związków organicznych nadtlenkiem wodoru, katalizowane porfirynewymi kompleksami żelaza, niezachodzące zgodnie z typowym mechanizmem wolnorodnikowym. Wniosek ten wynika z następującej obserwacji – atak czynnika utleniającego następuje raczej na węgiel drugorzędowy, a nie na węgiel trzeciorzędowy.

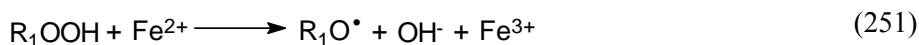
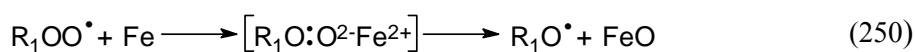
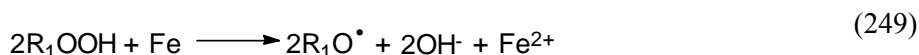
Powierzchnie żelaza i innych metali katalizują rozkład utleniający olejów mineralnych [189, 190] oraz estrów, wodorotlenek żelaza (FeOOH) utlenia disulfidy do disulfotlenku i tiosulfonów [191], produkty utlenienia kompleksują z żelazem powierzchniowego tlenku żelaza w temperaturach znacznie niższych niż temperatury występujące na powierzchni w smarowaniu granicznym i EHD [192]. W obecności ZDTP w oleju mineralnym powstają kompleksy żelaza z estrami – produktami utleniania bazy olejowej, natomiast gdy brak ZDTP, tworzą się kompleksy żelaza z ketonami i kwasami organicznymi. Powstałe organiczne związki żelaza są polarne i rozpuszczają się lepiej w polarnych bazach olejowych, co prowadzi do zużycia korozyjnego. Tlenowe produkty utlenienia kompleksują żelazo, kompleksy te tworzą addukty z wodoronadtlenkami lub tlenem cząsteczkowym [193]. Utworzone addukty są efektywnymi utleniaczami do otrzymywania alkoholi, sulfotlenków itp., według reakcji:





Jak już wspomniano, tlen atmosferyczny odgrywa bardzo ważną rolę w tworzeniu warstw granicznych na powierzchniach tarcia. W tarcu suchym reaguje z powierzchnią, tworząc tlenki metali, które obniżają opory tarcia, zapobiegają zatarciu i niekiedy zmniejszają zużycie. Przy smarowaniu olejami uszlachetnianymi dodatkami obserwowany jest mniejszy lub większy wpływ tlenu na właściwości powstałej warstwy granicznej.

W tarcu suchym energie aktywacji utlenienia metalu powierzchni tarcia są od ponad 2 do 8 razy mniejsze niż w teście statycznym, gdzie dyfuzja silnie oddziałuje na kinetykę utleniania [194, 195]. Tlenki metali tworzone są również w tarcu z udziałem środka smarowego. Praktycznie w tarcu granicznym na świeżo odtwarzającej się powierzchni metalu mogą występować również tlenki, a fakt ten musi być uwzględniony przy badaniu adsorpcji dodatków i ich reakcji tribochemicznych. Proces utleniania świeżej powierzchni odbywa się w reakcji tlenu z powietrzem obecnym w środku smarowym; również produkty utleniania bazy olejowej reagują z metalową powierzchnią do tlenków. Produkty utleniania węglowodorów, wolne rodniki nadtlenkowe i wodoronadtlenki reagują z powierzchnią tarcia, np. żelazem [196], według reakcji:



Wolne rodniki nadtlenkowe i alkoksylowe są dużo mniej reaktywne w reakcji z żelazem niż wodoronadtlenki. Obserwowane zużycie wzrasta w obecności wodoronadtlenków i jest wprost proporcjonalne do ich stężenia. Z trzech tlenków żelaza (FeO , Fe_2O_3 i Fe_3O_4) największe zużycie wykazują Fe_2O_3 .

Utlenianie węglowodorów bazy olejowej jest procesem rodnikowo-łańcuchowym składającym się z reakcji inicjowania, propagacji i zakończenia. Reakcja jest inicjowana przez atak tlenu na wiązanie C–H; aby mogło to nastąpić, cząsteczka tlenu musi zostać zaktywowana. Tlen przyłącza się do wiązania C–H węglowodorów, tworząc hydroksynadtlenki. Proces utlenienia węglowodorów zachodzi według szeregu reakcji:



lub



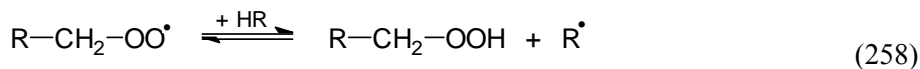
Reakcja biegnie dalej łańcuchowo:



Powstały wodoronadtlenek, silny utleniacz, rozpada się homolitycznie na rodniki:



Wolne rodniki alkoksy- i hydroksylowy są bardzo reaktywne i natychmiast odrywają wodór od węglowodoru (RH), dając R[•]



W wyniku rozkładu hydroksynadtlenków powstają aldehydy, ketony, kwasy lub alkohole.



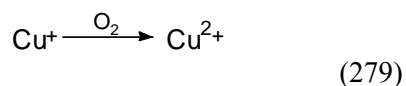
Węglowodory są również utleniane przez tlenki azotu powstające w procesie spalania paliwa w silnikach. Utlenianie węglowodorów tlenkami azotu przebiega według reakcji:



Wolne rodniki węglowodorowe i nadtlenkowe w wyniku reakcji rekombinacji deaktywują się w reakcjach zakończenia łańcucha kinetycznego:



Proces utleniania węglowodorów jest katalizowany również jonami metalu; w fazie inicjacji zachodzą reakcje:



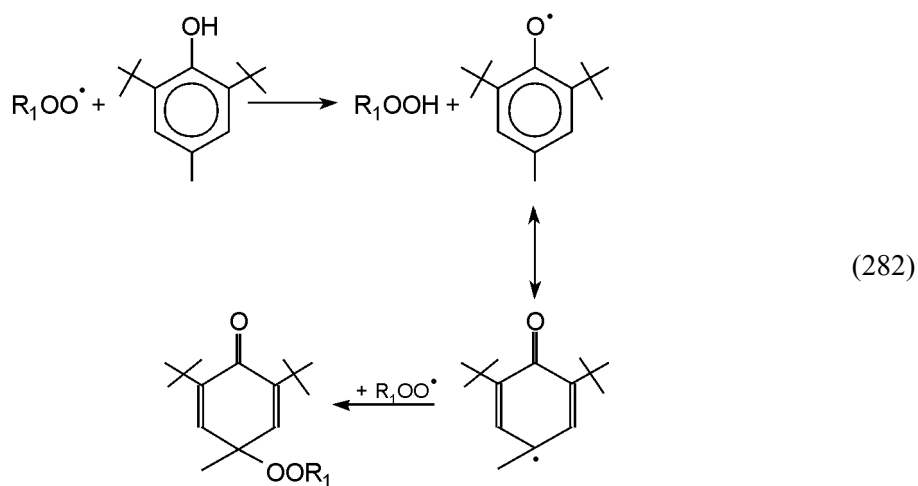
jony miedzi rozkładają wodoronadtlenki do aktywnych wolnych rodników nadtlenkowych i alkoksywęglowodorowych:



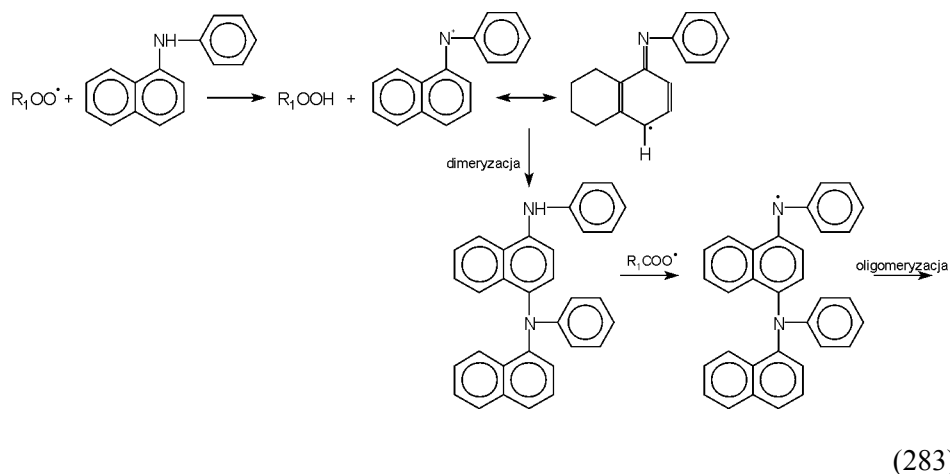
Działanie antyutleniaczy polega na rozkładzie w reakcjach zakończenia łańcucha kinetycznego silnych utleniaczy – wodoronadtlenków i rodników nadtlenkowych do związków nieaktywnych.

9.2. REAKCJE ANTYUTLENIACZY

2,6-ditertbutylokrezol rozkłada rodnik nadtlenkowy zgodnie z reakcją (282):

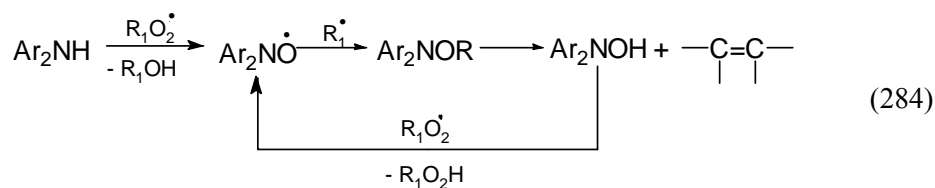


Natomiast działanie antyutleniające amin aromatycznych jest bardziej złożone. Uważa się, że reagują one według reakcji:

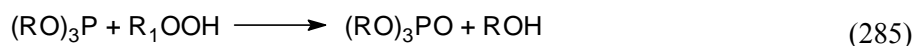


Dimer reaguje z następną cząsteczką wolnego rodnika nadtlenkowego tworząc rodnik, który reaguje do produktów oligomeryzacji.

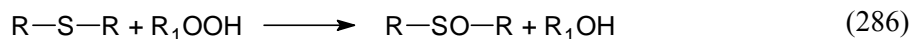
Aminy diaromatyczne wiążą wiele rodników nadtlenkowych, difenylamina może wiązać je w ilości od 50 do 3000, zależnie od rodzaju rozpuszczalnika [197]. Prawdopodobnie amina reaguje z wolnymi rodnikami nadtlenkowymi i węglowodorowymi według schematu:



Alkilowe i aromatyczne fosforyny rozkładają stechiometrycznie wodoronadtlenki według reakcji:



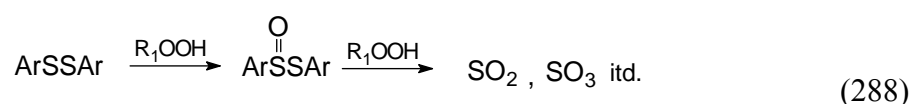
Natomiast tioetery według reakcji:



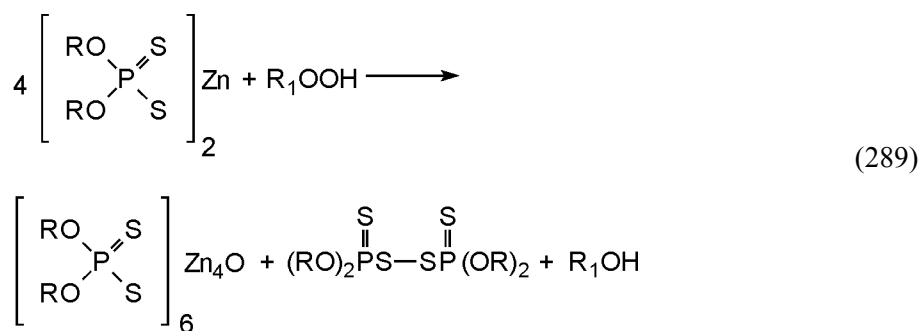
gdzie:

R – alkil lub aryl.

Reakcja disulfidów z wodoronadtlenkami jest bardzo złożona; powstaje dużo półproduktów, które są antyutleniaczami, a niektóre są również inicjatorami utleniania. Przemiany te można ująć poniższymi uproszczonymi reakcjami.

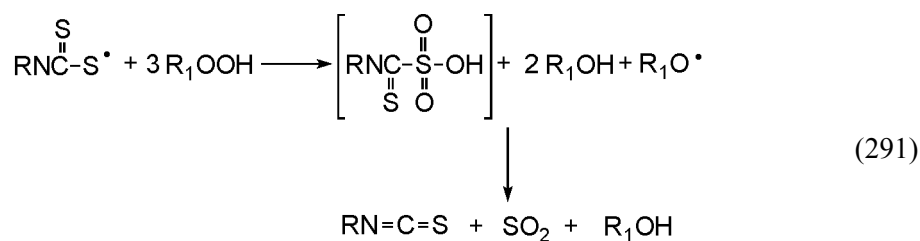
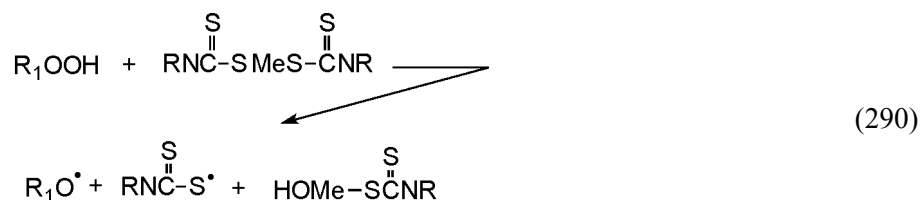


Ditiofosforany cynku rozkładają wodoronadtlenki według reakcji:



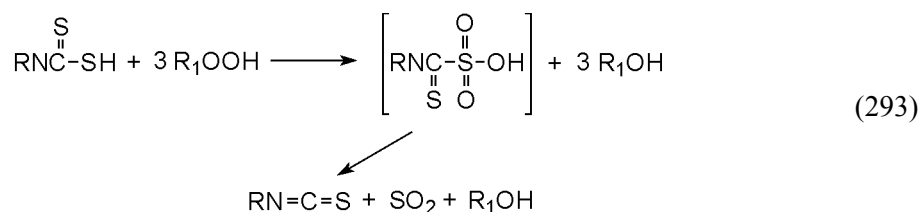
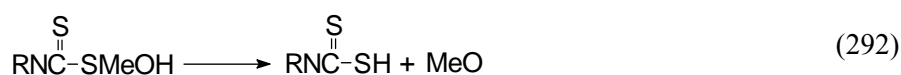
Powstałe tiofosforowe produkty uczestniczą w dalszych bardzo złożonych reakcjach, powstają nowe kolejne produkty, które rozkładają wodoronadtlenki i rodniki nadtlenkowe. Przypuszcza się, że niektóre z tych produktów mogą mieć większą od ditiofosforanu cynku efektywność antyutleniającą. Szczegółowe mechanizmy działania antyutleniającego disulfidów i dialkilditiofosforanów omówione zostaną w rozdziałach poświęconym tym dodatkom.

Reakcja dialkilditiokarbaminianów z wodoronadtlenkami również nie jest dostatecznie poznana, prawdopodobnie przebiega ona według schematu [197]:



gdzie:

Me – metal



ZDTP zmniejsza zużycie rozkładając wodoronadtlenki, w konsekwencji występuje mniejsze utlenienie powierzchni oraz tworzy on warstwę przeciwwuzyciową. Rhodes i Stair [198] badali redukcję tlenków żelaza przez ZDTP. Obecność dodatku w oleju syntetycznym PAO (poli- α -olefina) zmniejsza

stopień przemiany Fe_2O_3 do FeO w porównaniu do samego oleju bazowego; inhibitowanie tej reakcji może być udziałem tego dodatku. Rounds [199] potwierdził nadmierne zużycie w teście czterokulowym spowodowane obecnością powstałego w procesie utleniania wodoronadtlenku. Wodoronadtlenki zmniejszają intensywność tworzenia przez ZDTP powłoki przeciwzużyciowej na powierzchni tarcia. Obserwowany wzrost zużycia występuje przy niskich i umiarkowanych obciążeniach. Dodanie ZDTP podnosi próg stężenia wodoronadtlenku powodującego wystąpienie wysokiego zużycia.

Znaczny wpływ detergentów, dyspergatorów i innych dodatków, jak również wpływ bazy olejowej sugeruje, że współzawodnictwo w adsorpcji na powierzchni tarcia jest kluczowym czynnikiem w mechanizmie zużycia wodoronadtlenkowego

Na podstawie omówionych wyników badań i badań Willermeta [200] można wprowadzić następujące wnioski:

- ROOH mogą reagować z powierzchnią metalu w styku tarciovym, tworząc tlenki w sposób analogiczny do O_2 ;
- ROOH obniżają albo zwiększają zużycie, zależnie od bazy olejowej, ich stężenia i stężenia O_2 oraz warunków eksperymentu;
- O_2 reaguje szybciej z powierzchnią tarcia niż ROOH prawdopodobnie w wyniku większej dyfuzji tlenu do powierzchni metalu;
- rozpuszczalne organiczne związki żelaza tworzą się w procesie tarcia w formie tlenków żelaza połączonych z organicznymi ligandami tworzonymi z ROOH lub z innymi produktami utlenienia bazy olejowej.

Utworzone kompleksowe związki żelaza katalizują utlenianie powierzchni tarcia z udziałem wodoronadtlenku i tlenu cząsteczkowego:

- w atmosferze beztlenowej wolne rodniki mogą się wiązać z powierzchniowymi tlenkami, zmniejszając zużycie;
- przy niskim stężeniu ZDTP, ROOH utworzony w strefie tarcia reaguje z tym dodatkiem. Rozłożony w tym procesie ROOH nie uczestniczy w tworzeniu przeciwzużyciowych tlenków żelaza. Również stężenie ZDTP na powierzchni tarcia zależy od polarności bazy olejowej. Im wyższa jej polarność, tym mniejsze stężenie powierzchniowe dodatku, większa rozpuszczalność kompleksów żelaza i w efekcie większe zużycie.

10. WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE, REAKCJE CHEMICZNE I TRIBOCHEMICZNE DODATKÓW USZLACHETNIAJĄCYCH ŚRODKI SMAROWE PODCZAS TARCIA

10.1. ORGANICZNE ZWIĄZKI SIARKI

Organiczne związki siarki, a zwłaszcza mono-, di- i polisulfidy otrzymane w reakcjach siarkowania węglowodorów siarką elementarną – to jedna z najważniejszych grup związków, które znalazły zastosowanie w uszlachetnianiu środków smarowych. Przez wiele lat prowadzone były badania zmierzające do wyjaśnienia mechanizmów ich działania w procesie tarcia granicznego.

W badaniach tribochemicznych najczęściej stosowanym modelowym dodatkiem uszlachetniającym do olejów smarowych, zawierającym siarkę, był disulfid dibenzylu. W przeważającej części tych prac porównywano właściwości tribologiczne tego disulfidu z właściwościami siarki elementarnej, mono-sulfidów i polisulfidów.

Najczęściej używaną maszyną testową w badaniach procesu tarcia z udziałem dodatków siarkowych był aparat czterokulowy. Do tego celu wykorzystywane były również inne urządzenia, jak: aparat typu tarcza–cylinder, tarcza–tarcza, tarcza–kula i inne.

Jeszcze większa różnorodność występuje w technikach analitycznych. Wiele z metod analizy powierzchni i analizy struktury warstwy leżącej bezpośrednio pod powierzchnią opiera się na zjawiskach powstających w wyniku oddziaływania promieniowania lub cząstek na te powierzchnie. Najczęściej stosowanymi metodami były XPS i mikrosondy elektronowej (EPMA), dające informacje o pierwiastkach chemicznych występujących na badanych powierzchniach. Z innych metod należy wymienić AES, skaningową mikroskopię elektronową (SEM), skaningową sondę elektronów Augera (SAM), ESR, EDAX, jonową mikroanalizę (IMA). W analizie dodatków i olejów stosowane były metody wykorzystujące analizę pierwiastków znaczonych, głównie ^{35}S i ^{14}C , a także metody takie, jak: chromatografia gazowa (GC) i HPLC (z zastosowaniem różnych detektorów), spektrofotometria w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UV-VIS), MS, chromatografia cienkowarstwowa (TLC) i IR. Ta różnorodność stosowanych metod wskazuje głównie na fakt, że brak jest uniwersalnej metody, która byłaby pozbawiona niedostatków i dawała pełną

informację o procesach zachodzących w węźle tarcia. Mimo iż dla uzyskania miarodajnych wyników badań stosuje się kilka technik analitycznych, to opracowywanie wyników badań, głównie jakościowych i ilościowych, i wnioskowanie są niejednokrotnie bardzo skomplikowane.

Większość analiz potwierdza, że podczas tarcia na powierzchni tworzą się takie związki, jak: siarczki, tlenki i siarczany żelaza. Występujące trudności z identyfikacją składników powierzchni, ich oznaczaniem, mogą być spowodowane faktem, że warstwy utworzone podczas procesu tarcia są ekstremalnie cienkie, amorficzne, a topografia zużytej powierzchni utrudnia aplikację wielu technik analitycznych. Wiele proponowanych schematów reakcji tribochemicznych dodatków w różnym stopniu opiera się na wynikach otrzymanych ze statycznych testów imersyjnych, w których warstwy reakcyjne są tworzone na metalowych płytkach, drutach albo proszkach metalu, przez ogrzewanie ich w węglowodorowych roztworach dodatków. W tych warunkach są tworzone na powierzchni znacznie grubsze warstwy reakcyjne niż podczas procesu tarcia. Metody imersyjne mogą niekiedy być bardzo mylące, ponieważ otrzymuje się w nich na powierzchniach często zupełnie inne związki niż w testach tarciovych.

10.1.1. Wpływ struktury organicznych związków siarki na ich właściwości tribologiczne

Jedne z pierwszych badań, kompleksowo prezentujące wpływ chemicznej struktury organicznych sulfidów i disulfidów na ich właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe, były opublikowane przez Alluma i współpracowników [201]. Wykazano, że właściwości przeciwzatarciowe wzrastają wraz z obniżeniem w disulfidzie siły wiązania C–S. Allum, Forbes i Reid [202–209] badali wytrzymałość warstwy granicznej utworzonej z sulfidów, disulfidów, sulfotlenków oraz sulfonów, stosując aparat czterokulowy; stwierdzili, że aktywność przeciwzatarciowa disulfidów wzrasta z łatwością rozerwania wiązania C–S. Badania wykazały, że efektywność przeciwzużyciowa nie zmienia się tak, jak aktywność chemiczna disulfidów. W serii disulfidów *n*-alkilowych efektywność ta wzrasta ze wzrostem długości łańcucha węglowego. Rozgałęzienie łańcucha powoduje zmniejszenie efektywności przeciwzużyciowej, co więcej – rozgałęzione grupy alifatyczne przyłączone do pierścienia aromatycznego również zmniejszają właściwości przeciwzużyciowe. Wyniki badań wykazały również, że uszeregowanie efektywności przeciwzużyciowej i przeciwzatarciowej dla poszczególnych disulfidów jest zależne od rodzaju urządzenia tarciovego, na którym przeprowadzano badania. Ustalono, że efektywność disulfidów pod względem właściwości przeciwzużyciowych, badanych za pomocą aparatu czterokulowego [203], wzrasta w szeregu: *di-tert*-butylowy < *di-n*-butylowy < diallilowy < dibenzylowy < difenylowy oraz

dietylowy < di-*n*-butylowy < di-*n*-oktylowy < di-*n*-dodecyłowy < di-*n*-oktade-
cyłowy, podczas gdy mierzone na mikrokalorymetrze przepływowym ciepło
adsorpcji disulfidów na tlenku żelaza [202] rośnie w kolejności: dibenzylowy
≤ di-*n*-butylowy < difenylowy.

Natomiast pod względem efektywności przeciwwzartarciowej disulfidy tworzą
następujący szereg: difenylowy < di-*n*-butylowy < di-*sec*-butylowy <
di-*tert*-butylowy < dibenzylowy < diallilowy oraz di-*n*-dodecyłowy < di-*n*-okty-
łowy < di-*n*-butylowy < dietylowy.

Szereg aktywności chemicznej disulfidów zmienia się analogicznie jak ich
efektywność w testach tarciovych [204]: III-rzędowe > II-rzędowe > I-rzędowe
> aryłowe.

Działanie przeciwwzartarciove i przeciwwzużyciove organicznych disulfidów
jest bardziej efektywne niż analogicznych monosulfidów.

Właściwości przeciwwzużyciove dla wszystkich badanych dodatków siarko-
wych są lepsze w atmosferze powietrza, natomiast właściwości przeciwwza-
tarciove DBDS nie zależą od atmosfery, a pozostałych dodatków są nieznacznie
lepsze w atmosferze powietrza [205].

10.1.2. Reaktywność chemiczna, utlenianie i właściwości adsorpcyjne sulfidów

Termochemiczne obliczenia i chemiczne testy wykazały, że im mniejsza
energia potrzebna jest do uwolnienia siarki, tym większa jest reaktywność
w stosunku do stali związków siarkowo-organicznych i tym lepsze są ich
właściwości, głównie przeciwwzartarciove w testach tarciovych [206].

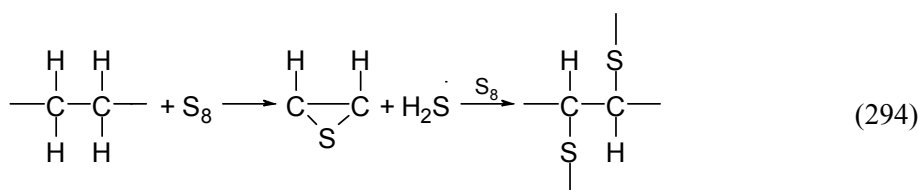
Dla całkowitego poznania procesu smarowania granicznego konieczne jest
zrozumienie raczej mechanizmów reakcji dodatku, niż ustalenie rodzaju i ilości
pierwiastków obecnych na powierzchni tarcia [207].

Porównanie reaktywności siarki i siarkowych dodatków uszlachetniających
oleje smarowe przeprowadzono za pomocą metod imersyjnych i badań ich
właściwości fizykochemicznych. Badania imersyjne polegały na ogrzewaniu
(100–200 °C) roztworów węglowodorowych dodatków w obecności proszku,
blach i drutów (tzw. metoda gorącego drutu – temperatura powierzchni drutu –
400 °C). Z fizykochemicznych właściwości dodatków badano głównie ich
rozkład termiczny w układzie homogenicznym.

W układzie homogenicznym [208, 209] szybkość rozkładu disulfidu
dibenzylowego (DBDS) jest wprost proporcjonalna do stężenia dodatku
w roztworze oleju, w zakresie temperatur od 210 do 290 °C. Produktami
rozkładu są: toluen, stilben, tiol benzylowy, siarka elementarna, siarkowodór,
sulfid dibenzylu i dibenzyl. W obecności żelaza rozkład termiczny disulfidu
i sulfidu dibenzylu zachodzi w temperaturze znacznie niższej niż w układzie
homogenicznym. Produktami rozkładu disulfidu dibenzylu są sulfid dibenzylu,

tiol benzyłowy, toluen i siarka elementarna, natomiast podczas rozkładu sulfidu dibenzylu (DBS) są: toluen, siarka elementarna oraz mniejsze ilości dibenzylu niż w przypadku disulfidu. Szybkość rozkładu badanych związków jest zgodna z szybkością obliczoną dla reakcji I-rzędowej i jest hamowana przez warstwę siarczku żelaza tworzącego się na powierzchni proszku żelaza.

W badaniach termicznego rozkładu DBDS [210] wykryto i analizowano więcej związków siarki zarówno w przypadku rozpadu homogenicznego, jak i heterogenicznego (proszek żelaza), niż wykryto w pracach Forbesa i Reida [202] oraz Bovingtona i Dacre'a [208, 209]. Podczas termicznego rozkładu DBDS powstaje złożona mieszanina produktów siarkowych, które tworzą się z rozpadu dodatku oraz z reakcji wtórnych produktów rozpadu. Rozpad DBDS do siarki oraz monosulfidu dibenzylu przebiega w obydwu przypadkach i jest charakterystyczny dla rozkładu tego dodatku. Siarkowodór powstaje w procesie rozkładu homogenicznego, w momencie gwałtownego spadku stężenia w roztworze siarki elementarnej, powstałej wcześniej z rozpadu dodatku. Siarkowodór powstaje w reakcji:

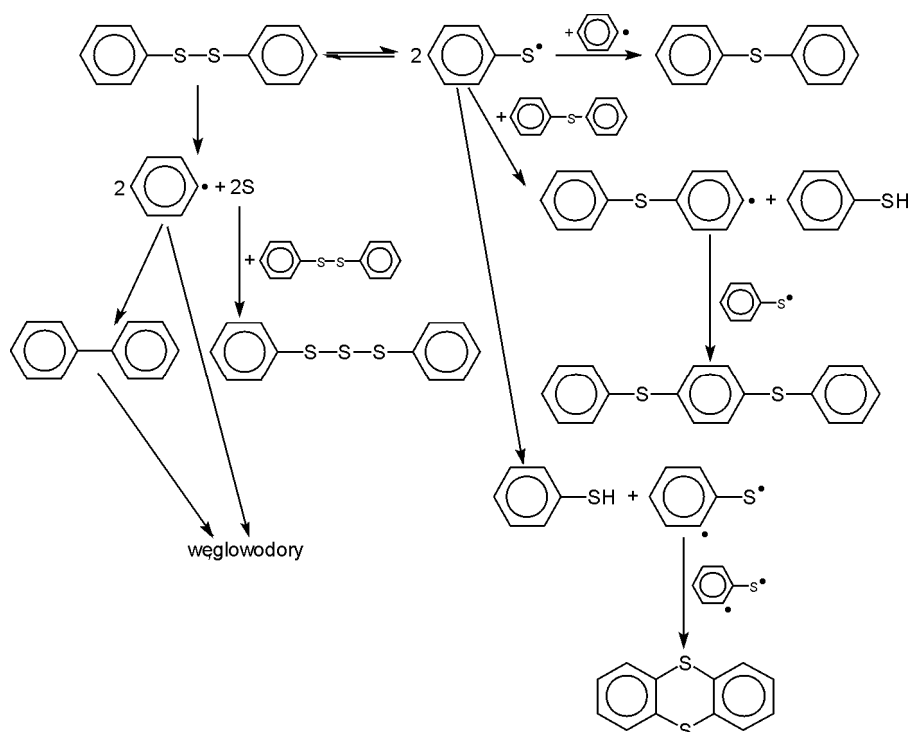


Ilość siarki elementarnej w *n*-heksadecanie w temperaturze rozkładu 250 °C ulega zmniejszeniu po ok. 40 min. Jest to związane ze wzrostem ilości utworzonego siarkowodoru. Od początku występuje też wzrost ilości tworzonego monosulfidu, po ok. 50 min stężenie monosulfidu w badanym roztworze ulega zmniejszeniu. W niższych temperaturach (200 i 220 °C) stopień prze-reagowania siarki i monosulfidu nieznacznie rośnie z wydłużeniem czasu rozkładu lub utrzymuje się na stałym poziomie. Czas półtrwania DBDS w temperaturze 250 °C jest oczywiście krótszy niż w niższych temperaturach, w przeprowadzonych badaniach jest on ok. dwa razy krótszy w porównaniu z wynikami przedstawionymi w pracy Bovingtona i Dacre'a [208]. Czas półtrwania w trzech badanych temperaturach 200 °C, 220 °C i 250 °C wynosił odpowiednio 180, 50 i 20 min. Stałe szybkości reakcji wynosiły odpowiednio $0,57 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$; $2,82 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ i $5,54 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

Z badań pirolitycznych DBDS i disulfidu difenyłowego (DPDS) [211] w temperaturach 500 i 1000 °C wynika, że znacznie bardziej odporny na rozkład termiczny jest DPDS. W temperaturze 500 °C zaledwie 6,6% DPDS rozkłada się, podczas gdy DBDS ulega rozkładowi w tej samej temperaturze w 89,7%. W temperaturze 1000 °C DPDS rozkłada się głównie do mieszaniny węglowodorów monosulfidu > tiolu > i poniżej 4% do dibenzotiofenu > difenylotrisulfidu > siarki elementarnej > trifenylotioeteru oraz w ilościach

śladowych (poniżej 0,2%) do tiantrenu, naftylopentylotiofenu i tryfenyloetioeterotolu. W tej samej temperaturze DBDS rozkłada się głównie do dibenzylu (60%), siarki elementarnej (23,5%) i stilbenu (10,7%), znacznie mniej powstaje tiolu benzyłowego (1,6%) i bardzo małe ilości (poniżej 0,9%) – difenylosulfidu (0,9%), dibenzylsulfidu (0,6%) i naftotiofenu (0,2%). Podobnie w niższej temperaturze (500 °C) powstają w malejących ilościach: dibenzyl > siarka elementarna > stilben i bardzo mało tiolu benzyłowego.

W oparciu o badania pirolityczne zaproponowano wolnorodnikowy mechanizm rozkładu DPDS [211] przedstawiony na rys. 114.



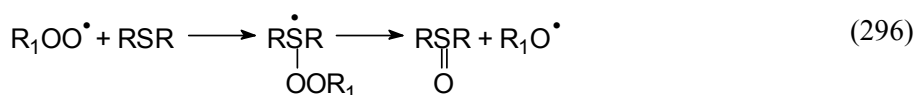
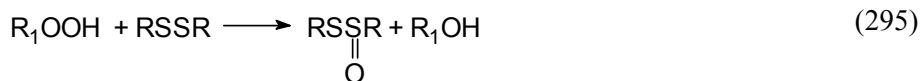
Rys. 114. Wolnorodnikowy mechanizm rozpadu DPDS

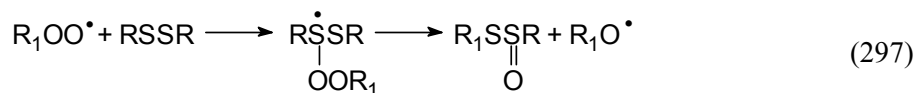
Termiczny rozkład DBDS w warunkach heterogenicznych jest odmienny niż w warunkach homogenicznych. Rozpad DBDS w układzie heterogenicznym zachodzi w niższej temperaturze. Czas półtrwania DBDS w temperaturze 170 °C w przeprowadzonych badaniach (3 godz.) jest ok. trzy razy dłuższy od wyniku uzyskanego przez Bovingtona i Dacre'a [209] prawdopodobnie dlatego, że molowy stosunek DBDS do powierzchni żelaza jest trzy razy niższy niż w cytowanej pracy. Powierzchnia żelaza katalizuje rozkład DBDS, co jest widoczne zwłaszcza w obojętnej atmosferze argonu. Szybkość rozpadu DBDS

w początkowym etapie reakcji jest największa i bardzo duża, a głównym produktem tworzonym podczas tego rozpadu jest siarka, przy czym stężenie monosulfidu w porównaniu do rozpadu homogenicznego jest relatywnie niskie. Prawdopodobnie żelazo przyspiesza rozkład monosulfidu do tiorodnika benzyłowego, który reaguje natychmiast z powierzchnią metalu, poprzez tiolan żelaza do siarczku żelaza. Zmniejszenie stężenia siarki występuje z wydłużeniem czasu trwania procesu termicznego rozkładu, co dobrze koreluje ze wzrostem ilości utworzonego siarczku żelaza. Można przypuszczać, że zmniejszenie ilości siarki obecnej w roztworze *n*-heksadekanu, aż do całkowitego jej zaniku, jest wynikiem zmniejszenia katalitycznego wpływu żelaza na rozkład disulfidu spowodowanego przez powstałą protekcyjną warstwę siarczku żelaza. W pierwszym etapie rozkładu DBDS w atmosferze powietrza efekt katalityczny jest niższy niż w atmosferze argonu, ponieważ powierzchnia żelaza jest dezaktywowana również przez utlenianie. Utworzona warstwa siarczku nie obniża tak znacznie szybkości rozkładu DBDS w atmosferze powietrza, jak w atmosferze argonu. Dowodzi to, że tlenek żelaza ma także wpływ katalityczny na rozpad dodatku, ale szybkość reakcji jest niższa w porównaniu z rozpadem w obecności czystej powierzchni żelaza.

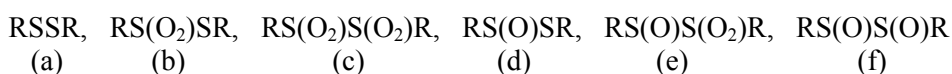
W heterogenicznym rozkładzie termicznym DBDS w atmosferze argonu [210] początkowa szybkość tworzenia siarki i siarczku żelaza jest bardzo duża, dlatego w testach tarciovych prawdopodobnie z tego powodu występuje zużycie korozyjne. Tlen rozpuszczony w oleju i tlenki żelaza występujące na powierzchni tarcia obniżają efekt katalityczny żelaza na rozkład termiczny DBDS i powierzchnia jest zabezpieczona przed nadmiernym siarkowaniem. Z wyników badań rozkładu dodatku w warunkach heterogenicznych wynika, że to nie optymalny stosunek tlenu do siarki na powierzchni daje największą trwałość warstwy granicznej, lecz szybkość reakcji siarki z powierzchnią tarcia. Nadmierne lub niedostateczne siarkowanie powierzchni, wynikające ze zróżnicowania szybkości katalitycznego rozkładu DBDS na świeżej powierzchni żelaza, jest odpowiedzialne za trwałość warstwy granicznej.

Obecność tlenu atmosferycznego podczas heterogenicznego rozkładu termicznego DBDS powoduje daleko posunięte jego i monosulfidu utlenianie. DBDS, DBS i siarkowane węglowodory o różnej ilości atomów siarki mogą być łatwo utleniane do sulfotlenków i sulfonów. Disulfidy i sulfidy są utleniane do sulfotlenków według reakcji:

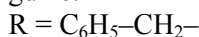




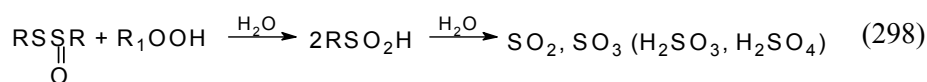
Związki te mogą być dalej utleniane do tiosulfonów $\{RS(O_2)SR\}$, tiosulfinów $\{RS(O)S(O)R\}$, sulfinosulfonów $\{RS(O)S(O_2)R\}$ i α -disulfonów $\{RS(O_2)S(O_2)R\}$. Produkty utleniania zawierające grupę sulfinową jako jedyne sąsiedztwo wiązania S–S dysocjują o wiele łatwiej niż inne, w których grupa ta nie jest obecna. Łatwość dysocjacji rośnie w szeregu [212]:



gdzie:



Tiosulfiny (f) rozkładają się ekstremalnie szybko. Homolityczna dysocjacja wiązania S–S sulfinosulfonu (e) jest 5×10^6 razy szybsza niż dysocjacja α -disulfonu (c) i 10^3 razy szybsza niż dysocjacja tiosulfinu (d). Sulfinosulfon (e) i disulfon (c) bardzo łatwo hydrolizują, tworząc kwasy sulfinowe i sulfonowe, które prawdopodobnie w procesie tarcia reagują z powierzchnią żelaza. Tiosulfon (b) rozkłada się w temperaturze poniżej $130^\circ C$, a tiosulfin (d) przy jeszcze niższej temperaturze i łatwo reagują z wodoronadtlenkami do kwasów siarkowych [213, 214] według reakcji:



Siarczany wykrywano na powierzchni żelaza po testach immersyjnych i tarciovych roztworów olejowych siarki elementarnej [207]. Prawdopodobnie w teście immersyjnym (temperatura $145^\circ C$) w roztworze oleju następuje sulfuryzacja węglowodorów, ich utlenianie i reakcja z powierzchnią żelaza z utworzeniem siarczanów.

Badania adsorpcji i desorpcji [215] disulfidu i sulfidu dibenzylu z roztworu *n*-heksadekanowego, na powierzchni stali chromowej, w funkcji czasu, temperatury, stężenia dodatków i szybkości mieszania, wykazały, że zjawisko adsorpcji przebiega w dwóch etapach. Początkowo przebiega fizyczna adsorpcja zgodnie z izotermą Langmuira (pokrycie powierzchni wynosiło 0,9), a następnie chemisorpcja do monowarstwy siarczku żelaza. Obydwa te procesy były badane w zakresie temperatur $60-140^\circ C$. DBDS ulega adsorpcji fizycznej od 100 do 1000 razy szybciej niż DBS. Natomiast konwersja warstwy zaadsorbowanej fizycznie w warstwę chemisorpcyjną jest od 100 do 500 razy szybsza dla

disulfidu niż dla monosulfidu. Siarczek żelaza utworzony na powierzchni tarcia wykazuje większą zdolność do adsorpcji dodatków (między innymi disulfidu dibenzylu) niż powierzchniowy tlenek żelaza [216]. Również ciepła adsorpcji są wyższe na siarczku żelaza niż na tlenku żelazowym [217]. Siarczek żelaza w porównaniu z tlenkiem żelaza adsorbuje bardziej aktywnie polarne związki.

10.1.3. Reakcje tribochemiczne siarki i sulfidów

W tarcu mieszanym uzyskanym w aparacie czterokulowym znaleziono na powierzchni tarcia bardzo mało siarki, natomiast w zakresie tarcia granicznego ilość siarki występującej na powierzchni tarcia gwałtownie wzrasta [203, 207], a ilość związanego chemicznie tlenu spada ze wzrostem aktywności przeciwtarciowej badanych disulfidów. Powierzchnia po procesie tarcia miała grubą nieciągłą warstwę siarczku z dodatkiem niewielkiej ilości siarczanu; w zakresie przeciwtarciowym, zgodnie z wynikami pracy [218], nie wykryto natomiast disulfidu i sulfidu dibenzylu oraz tiolanu żelaza.

W teście na aparacie czterokulowym z udziałem DBDS w całym testowanym zakresie obciążeń tworzą się, głównie na powierzchni tarcia, siarczki żelaza oraz w roztworze tiol i siarka [210]. W tarcu powierzchni stali na aparacie tarcza-cylinder [217] ze środkami smarowymi zawierającymi siarkę elementarną, DBDS i DPDS, stężenie siarki na powierzchni spada znacznie, a temperatura powierzchni wzrasta, kiedy prędkość ślizgania rośnie. Disulfidy difenyłu i dibenzylu zachowują się jak efektywne dodatki w całym zakresie prędkości ślizgania. DBDS jest najbardziej reaktywny spośród badanych dodatków siarkowych, a disulfidy potrzebują wyższej prędkości ślizgania niż siarka elementarna, aby mogły przereagować z powierzchnią stali. W przypadku siarki elementarnej tworzą się nadmierne ilości siarczku żelaza, powodujące chemiczną korozję i zwiększanie się zużycia powierzchni tarcia.

Zgodnie z danymi literaturowymi [219, 221, 222], siarczek znajdujący się na powierzchni tarcia, powstały w obecności DBDS, nie jest wyłącznie odpowiedzialny za trwałość warstwy granicznej. Powierzchniowe stężenie siarczku żelaza osiąga szybko wartość równowagową i pozostaje stałe przez resztę czasu testu tarcowego. Jej trwałość podnoszą współobecne tlenki żelaza.

Stężenie rozpuszczonego tlenu, dające maksymalne właściwości przeciwtarciowe oraz minimalne zużycie i współczynnik tarcia, wynosiło 5% (v/v) przy optymalnym stężeniu disulfidu difenyłu w oleju wynoszącym 0,13% siarki (m/m) [222]. Przy tym stężeniu tworzona jest warstwa, w której stosunek siarki do tlenu wynosi 0,45. Zarówno brak, jak i nadmiar tlenu rozpuszczonego w oleju obniżają właściwości przeciwtarciowe tego dodatku. W innej pracy [221] stwierdzono, że właściwości warstwy granicznej w warunkach powtórnego tarcia powierzchni zależały nie tylko od reaktywności dodatków uszlachetniających: DBDS, DPDS i DBS, ale szczególnie od natury warstw granicznych

utworzonych w pierwszych przebiegach. Obecność DPDS w pierwszym i drugim teście tarciovym polepsza jego właściwości jako dodatku smarowościowego.

Proces tarcia zachodzi najczęściej w atmosferze powietrza, co ma istotny wpływ na powstałe produkty reakcji. Nie tylko siarczek żelaza jest czynnikiem odpowiedzialnym za smarowanie graniczne, ale również siarczany [223]. Zawartość siarki na powierzchni stali po procesie tarcia zmienia się z chemiczną strukturą dodatków i atmosferą, w której odbywa się proces tarcia. Rozpuszczony w oleju tlen i powierzchniowy tlenek metalu modyfikują na powierzchni tarcia reakcje tribochemiczne oraz rozszerzają smarowanie EHD [224]. Po badaniach tarciovych przeprowadzonych w atmosferze siarkowodoru i tiolu metylowego [225] stwierdzono występowanie powierzchniowych warstw siarczkowych.

Na kinetykę reakcji DBDS z powierzchnią tarcia ma również wpływ lepkość oleju bazowego [226]. Wysoka lepkość oleju powoduje wzrost adsorpcji disulfidu na powierzchni tarcia. Wzrost prędkości ślizgania powoduje początkowy wzrost stężenia siarczku metalu na powierzchni oraz stałej szybkości reakcji pomiędzy dodatkiem i powierzchnią tarcia, wpływa to na tworzenie się bardziej efektywnej warstwy smarowej na powierzchni [227].

Efektywność przeciwzużyciowa i przeciwzatarciowa polisulfidów zwiększa się z wydłużeniem łańcucha siarkowego [228] zawierającego od jednego do czterech atomów siarki w cząsteczce. To polepszenie właściwości przeciwzużyciowych jest trudno wytłumaczyć, gdyż – jak wiemy – ze wzrostem ilości atomów siarki w cząsteczce wzrasta korozja chemiczna na powierzchni tarcia.

W badaniach disulfidów na aparacie czterokulowym, poniżej obciążenia zacierania, jak również w pierwszym etapie procesu tarcia przy stałym obciążeniu [229, 230] są tworzone bardzo małe ilości siarczku żelaza. W tych warunkach smarowania występuje relatywnie niskie stężenie siarki elementarnej i tiolu w roztworze olejowym. Ze wzrostem obciążenia i wydłużeniem czasu tarcia powstaje coraz więcej siarczków żelaza i tioli. Ilości siarczku żelaza na powierzchni tarcia są około 100 razy większe w tarcu z udziałem DBDS niż DPDS. Stężenie tiolu benzylowego w oleju smarowym jest również większe niż fenyloвого i podobnie jak ilość powstałego siarczku żelaza na powierzchni tarcia początkowo są niewielkie, następnie gwałtownie rosną, a w końcowym etapie znów ich wzrost jest powolny, podczas gdy w tym czasie stężenie siarki elementarnej w oleju spada. Zależność pomiędzy właściwościami przeciwzatarciowymi i ilością utworzonego na powierzchni tarcia siarczku żelaza jest proporcjonalna, z wyjątkiem krańcowo ostrych warunków, kiedy występuje zużycie korozyjne. Dla badanych disulfidów występują różnice odnośnie do ilości utworzonej siarki elementarnej i tiolu. W zależności od podstawnika węglowodorowego ilość wydzielanej podczas procesu tarcia siarki elementarnej wzrasta w szeregu: n -oktyl < fenyl < n -butyl = *izo*-oktyl < benzyl, a dla tiolu szereg ten jest następujący: n -oktyl < n -butyl = *izo*-butyl < benzyl < *tert*-butyl. Ilość utworzonego siarczku żelaza rosła w następującym szeregu:

n -oktyl < fenyl < n -butyl = *izo*-butyl < *tert*-butyl < benzyl. Podczas smarowania granicznego w roztworze oleju zawierającym DPDS, najczęściej powstaje tiolu, siarki i siarczku żelaza.

Siarkowane węglowodory z DBDS i kilkupierścieniowe tioetery z DPDS są charakterystycznymi produktami tribochemicznymi. Przedstawione badania sugerują, że podczas tarcia granicznego w obecności disulfidów obciążenie zacierające nie może być uważane jako zamiana zaadsorbowanej warstwy granicznej na chemisorpcyjną warstwę nieorganiczną siarczku metalu. Tworzenie siarczku żelaza jest związane z powstawaniem z disulfidów siarki elementarnej i tiolu, ale który produkt dominuje, zależy od temperatury w strefie tarcia granicznego i katalitycznego efektu powierzchni metalu.

McCarroll i współpracownicy [231] badali dodatek DBDS i polisulfid *di-tert*-nonylu, podali profile stężenia do głębokości 200 nm. Największe stężenie siarki występowało do głębokości 40 nm. Przy 20 nm zawartość siarki spada do 50% maksymalnej wielkości dla disulfidu i do 80% dla polisulfidu. Ilość siarki w przypowierzchniowej warstwie jest wyższa dla polisulfidu niż dla disulfidu, co jest zgodne z lepszymi właściwościami przeciwzartciowymi polisulfidów. Nie stwierdzono jednak, czy siarka jest obecna w postaci siarczku, siarki elementarnej, czy też w postaci związku tioorganicznego.

Disulfidy były także badane, z użyciem różnych technik analitycznych powierzchni tarcia, takich jak: SEM, AES i EDAX, pod kątem przydatności ich zastosowania jako gazowe środki smarowe [224]. W badaniach tarciovych na aparacie trzpień–tarcza testowano przydatność tiofenu, disulfidu dimetylu i DBDS. Tylko disulfid dimetylu tworzył dostatecznie grubą warstwę powierzchniową zawierającą siarkę, wykrywaną za pomocą techniki EDAX. Maksymalne stężenie siarki występowało na głębokości ponad 5 nm pod powierzchnią tarcia.

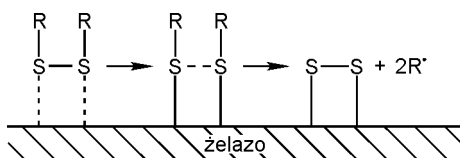
Podsumowując prezentowane badania, można stwierdzić, że niekiedy uzyskane wyniki są sprzeczne, że testy imersyjne są mylące, a wyniki testów tarciovych zależą od rodzaju użytej do badań maszyny tarcioviej, że rola tlenu w reakcjach tribochemicznych związków siarki jest bardzo ważna, a prawie wszystkie badania koncentrują się przede wszystkim na analizie powierzchni tarcia. Niewiele jest natomiast prób wyjaśniających mechanizm reakcji zachodzących w węzle tarcia, choćby takich jak prezentowany na początku następnego rozdziału model Forbesa. Wiadomo, że zdolność organicznych związków siarki do zapobiegania zużyciu i uszkodzeniu styków ślizgowych jest związana z ich tendencją do tworzenia powierzchniowych warstw siarczkowych o niskiej odporności na ścinanie [232]. Właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzartciowe dodatków są związane z ich reaktywnością z metalem, a działanie w zakresie tarcia granicznego można uważać jako kontrolowaną korozję [232].

Według badań przedstawionych w pracach [207, 233, 234, 235, 236], za najbardziej istotne w efektywnym działaniu w tarcii granicznej disulfidów są uważane następujące fakty:

- na powierzchni tarcia tworzy się monosiarczek metalu [207, 233];
- stężenie powierzchniowe siarczku jest stałe w warunkach średnich i wysokich obciążeń, ale jest różne dla każdego rodzaju dodatku [233];
- stężenie powierzchniowe siarczku przy końcu testu tarcia jest odwrotnie proporcjonalne do zużycia [233];
- warstwa graniczna jest usuwana podczas tarcia i utrzymuje się stała szybkość zużycia [233];
- stężenie powierzchniowe siarczku może być zmniejszone przez obecność innych dodatków [233];
- siarczek powierzchniowy jest utleniany tlenem obecnym w środowisku smarowym i powierzchniowymi tlenkami żelaza do siarczynów i siarczanów.

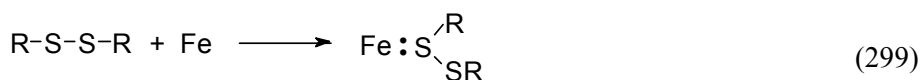
10.1.4. Mechanizmy reakcji tribochemicznych sulfidów

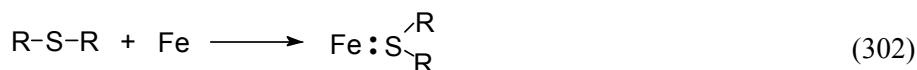
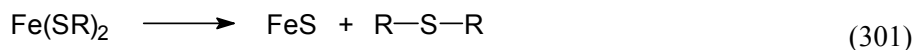
W pierwszym proponowanym mechanizmie działanie disulfidów w zakresie przeciwzużyciowym polega na tworzeniu przez disulfidy warstwy tiolanu żelaza, a obserwowane różnice pomiędzy efektywnością działania poszczególnych disulfidów są tłumaczone różnicami w łatwości rozerwania wiązania S-S i fizycznymi właściwościami tworzonych warstw. Kolejne etapy przemian disulfidów w procesie tarcia powierzchni żelaza według Forbesa i Reida [202] przedstawiono na rys. 115.



Rys. 115. Schemat oddziaływania disulfidów organicznych z powierzchnią żelaza według Forbesa [202]

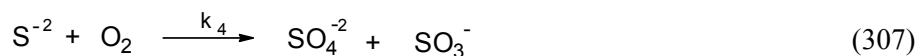
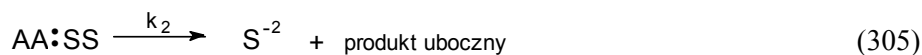
Ogólny schemat tworzenia siarczków na powierzchni stalowej w tarcii z disulfidów przebiega według poniższych reakcji [234]:





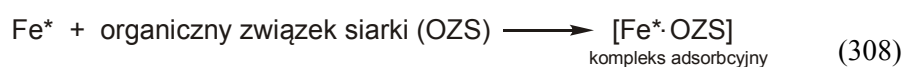
Równania reakcji (299) i (302) przedstawiają proces adsorpcji fizycznej przy łagodnym obciążeniu, podczas gdy reakcja (300) pokazuje tworzenie się tiosiarczku żelaza. Utworzony w reakcji (301) monosulfid adsorbuje się na powierzchni tarcia (302) i następnie tworzy z żelazem siarczek (303).

Z kolei mechanizm proponowany w pracach Baldwina [223, 233] jest wyrażony następującymi równaniami [223]:



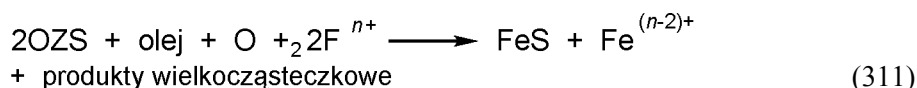
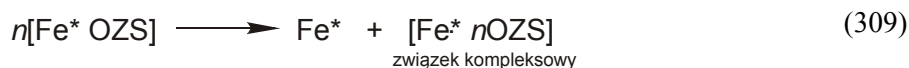
Równania (304) i (305) opisują adsorpcję równowagową, poprzedzającą reakcję zaadsorbowanego dodatku. W pierwszym etapie dodatek przeciwzużyciowy (AA) adsorbuje się na powierzchni tarcia (SS). W następnym etapie powstaje na powierzchni (AA : SS) produkt reakcji – jon sulfidowy. Równanie (305) opisuje reakcję pomiędzy dodatkiem a powierzchnią tarcia. Reakcja tworzenia siarczku powinna przebiegać w pierwszym rzędzie w strefie styku. Z powierzchnią mogą również oddziaływać inne dodatki przeciwzużyciowe i/lub cząsteczki niepolarnego środka smarowego (OA), konkuren-

cyjnie zaadsorbowane na powierzchni tarcia. Aktywne miejsca powierzchniowe i produkty zużycia powstają podczas procesu tarcia. Siarczki występujące na powierzchni w atmosferze powietrza ulegają utlenianiu do siarczynów i siarczanów – równanie reakcji (305). Ten mechanizm reakcji sugeruje, że siarczki powierzchniowe nie są jedynymi składnikami powierzchniowymi podczas tarcia granicznego w obecności organicznych związków siarki [223]. Proponowany jest także karboanionowy mechanizm działania organicznych związków siarki w warunkach tarcia granicznego [237]:



gdzie:

F^* – mikroobszary odsłonięte w procesie tarcia

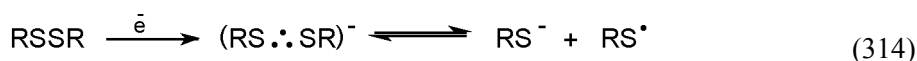
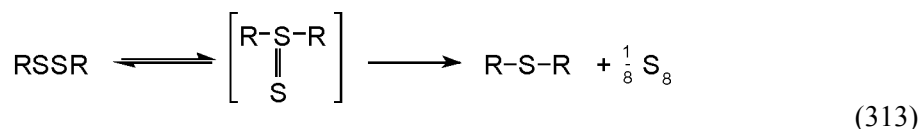


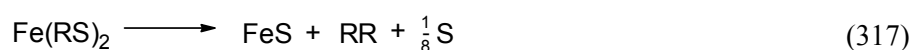
gdzie:

$n = 2$ lub 3 .

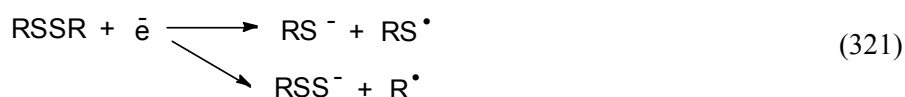
Mechanizm ten przedstawiono na podstawie anionowej koncepcji działania aromatycznych węglowodorów i kwasów tłuszczowych [238].

Proponowany jest również inny, wielostopniowy mechanizm działania disulfidów w warstwie granicznej węzła tarcia [229]:





Przemiany tribochemiczne disulfidów oparte na koncepcji anionowo-rodnikowej działania dodatków smarowych w węźle tarcia polegają na reakcji, według której cząsteczka dodatku związku siarki reaguje z wolnym elektronem emitowanym w warunkach tarcia z powierzchni metalicznej zgodnie z następującymi równaniami:



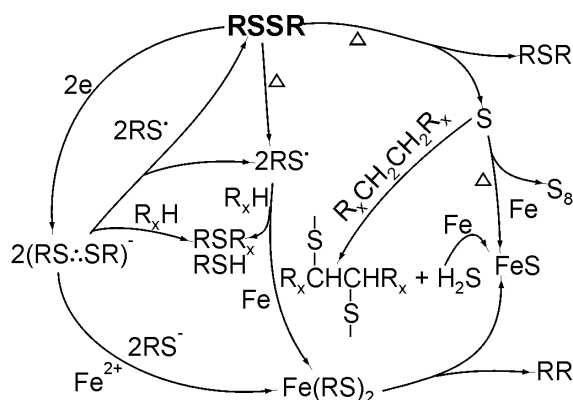
Sugerowane jest również powstawanie z disulfidów anionu węglowodorowo-disulfidowego [208], z którego w warunkach tarcia mogą powstawać wolne rodniki i siarczki żelaza. Disulfidy wykazują lepsze właściwości przeciwzatarciowe, co może wynikać z faktu, że potrzebna jest niższa energia dla utworzenia anionów węglowodorowo-sulfidowych. Można się spodziewać, że anion disulfidowy ulega rozkładowi według reakcji:



podobnie do termicznego rozkładu wolnego rodnika disulfido-benzyłowego [208]. Kajdas uważa [236], że mechanizm działania dodatków uszlachetniających do olejów smarowych powinien być rozważany jako jonowo-wolno-

rodnikowy. Sulfidy zawierające grupę benzyłową tworzą nie tylko anion RS^- , ale również jon benzyłowy $C_7H_7^-$. Dalej anion benzyłowy może ulegać rozkładowi, tworząc acetylen i jon $C_3H_5^-$. Acetylen z kolei może łatwo polimeryzować, tworząc przeciwzużyciową warstwę polimeryczną na powierzchni tarcia.

Sugerowany był również karbokationowy mechanizm przekształceń siarczku 1-ferrocenyloalkilowego w obecności miedzi. Omawiane mechanizmy wykazują, że reakcje związków siarki w warunkach tarcia granicznego są złożone i nie są całkowicie wyjaśnione. Nie ma jednak wątpliwości, że proces tarcia powodujący wzrost temperatury i utlenianie (generalnie obecność tlenu wpływa silnie na przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe właściwości związków siarki) powoduje występowanie licznych wolnorodnikowych transformacji składników oleju smarowego. Dla przykładu, termiczny rozkład disulfidu dibenzylu [208] przebiega według mechanizmu wolnorodnikowego, podczas gdy oddziaływanie atomów siarki z metalem ma charakter anionowy. Zauważono również, że efektywność disulfidów w zakresie przeciwzużyciowym nie zależy od ich termicznej stabilności [218].



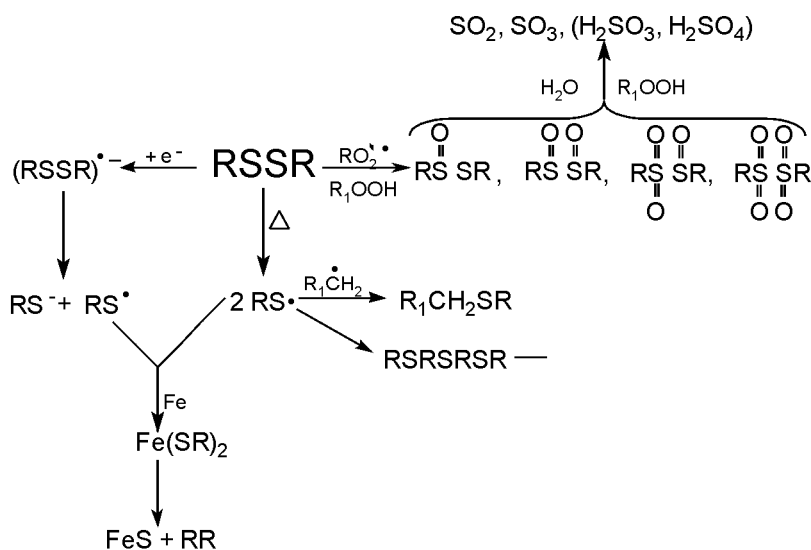
Rys. 116. Reakcje tribochemiczne disulfidu dibenzylu [229]

W rzeczywistości działanie DBDS jest bardziej złożone; opierając się na badaniach rozkładu termicznego dodatku i badaniach tarciovych [210, 229, 230], zaproponowano przedstawione na diagramie (rys. 116) przebiegi jego przemian tribochemicznych. DBDS jest rozkładany termicznie do wolnego benzyłowego tirodnika ($RS\cdot$), do siarki elementarnej (S_8) i DBS. Wolny rodnik i siarka są bardzo reaktywne. Tirodniki reagują szybko z powierzchnią tarcia do tiolanu $[Fe(SR)_2]$, w którym wiązanie C-S ulega bardzo łatwo przemianie do siarczku żelaza (FeS), siarka elementarna reaguje bardzo łatwo z metalem, tworząc FeS . Cząsteczki dodatku reagują również na powierzchni z egzoelektronami, tworząc nietrwały anionrodnik: $(RS\cdot\cdot SR)$, który rozkłada się do tirodnika ($RS\cdot$) i tianionu (RS^-), które tworzą najpierw tiolan żelaza, a następnie FeS . Siarka we

wtórej reakcji z węglowodorami bazy olejowej tworzy siarkowane węglowodory i siarkowodor (H_2S) łatwo reagujący z żelazem, z utworzeniem FeS . Wolne tiorodniki łatwo reagują z tlenem, tworząc szereg sulfopochodnych; disulfidy i monosulfidy reagują z wodoronadtlenkami do licznych produktów ich utlenienia, którego końcowymi produktami są tlenki siarki i kwasy: siarkawy i siarkowy, które reagując z żelazem w podwyższonej temperaturze, dają siarczany żelaza.

Mechanizm działania DPDS w tarcu jest odmienny. Ponieważ trwałość wiązania disulfidowego jest w nim najniższa w porównaniu do tego rodzaju wiązania w innych disulfidach, dominuje rozkład do wolnego tiorodnika, powstają bardzo małe ilości siarki, siarkowodoru i w konsekwencji tworzy się bardzo mało siarczku żelaza [230]. W termicznym rozkładzie i podczas tarcia powstaje wolny rodnik tiofenylowy (ΦS^\bullet), jest on znacznie bardziej reaktywny od wolnego rodnika tiobenzylowego (B_zS^\bullet), a zatem reaguje z difenylsulfidem, tworząc difenyltioetery (tri-, tetra-), które są odpowiedzialne za dobre działanie przeciwzużyciowe tego dodatku.

Opierając się na badaniach termicznego rozkładu i tribochemicznych reakcji DPDS, można zaproponować następujący mechanizm jego działania (rys. 117):



Rys. 117. Przemiany tribochemiczne disulfidu difenylowego [230]

Ostatnie badania powierzchni tarcia uzyskanej w tarcu w obecności siarkowanych tłuszczów i izobutylenu [239] z wykorzystaniem techniki XANES wykazały, że w łagodnych warunkach testu na powierzchni występują siarczany. Ze wzrostem obciążenia na powierzchni, obok siarczanów, występuje FeS_2 , a w ekstremalnie wysokich temperaturach ($> 800^\circ C$) tworzy się tylko FeS .

10.2. DODATKI METALOORGANICZNE

Największe praktyczne zastosowanie z licznych badanych związków metaloorganicznych znajdują pochodne O, O-diestrów kwasu dialkyloditiofosforowego i sole kwasu dialkyloditiokarbaminianowego oraz kwasu alkilarylosulfonowego.

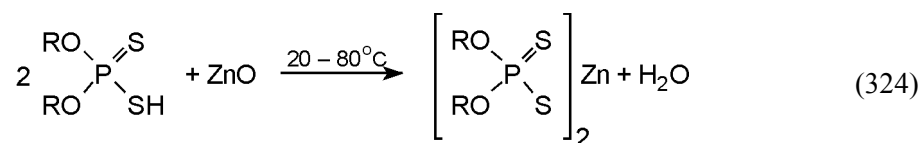
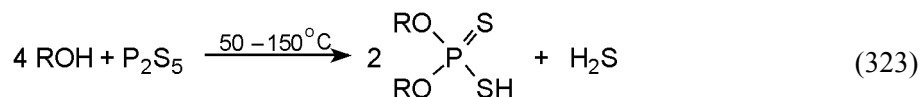
W pierwszym przypadku są to przeważnie dialkilo(arylo)ditiiofosforany cynku (ZDTP), w drugim natomiast stosowane są ditiokarbaminiany cynku i antymonu. Obie wymienione grupy dodatków są dodatkami wielofunkcyjnymi. Dodatkami bardzo obniżającymi współczynnik tarcia są kompleksy tiooksmolibdenu z ligandami dialkilo-ditiofosforanowymi i ditiokarbaminowymi o budowie cząsteczki kompleksu przedstawionej wzorem (185).

Alkiloarylosulfoniany metali, głównie wapnia, stosowane są jako dodatki myjące, przeciwzużyciowe, przeciwkorozyjne i neutralizujące kwaśne produkty spalania.

10.2.1. Dialkilo(arylo)ditiiofosforany metali

Dialkilo(arylo)ditiiofosforany metali (MeDTP), stosowane powszechnie od wielu dziesiątków lat, są dodatkami wielofunkcyjnymi – przeciwzużyciowymi i przeciwutleniającymi, wykazującymi również dobre właściwości EP i przeciwkorozyjne.

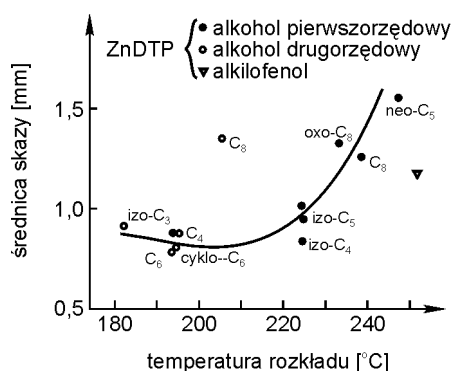
Synteza ZDTP przedstawiona jest reakcjami (323–324).



10.2.1.1. Właściwości tribologiczne dialkilo(arylo)ditiiofosforanów metali

Właściwości przeciwzużyciowe MeDTP zależą od podstawników alkilowych i rodzaju kationu metalu i dość dobrze korelują z ich termiczną stabilnością. Zależnie od użytego urządzenia tarciovego do badania właściwości przeciwzużyciowych (AW) i przeciwzatarciowych (EP) ditiiofosforanów metali z różnymi grupami alkoksyłowymi przy atomie fosforu otrzymywano różne

wyniki. ZDTP otrzymane z alkoholi drugorzędowych (niezależnie od długości łańcucha) mają niską stabilność termiczną i wykazują niskie zużycie w teście na aparacie czterokulowym, rys. 118 [240].



Rys. 118. Zależność właściwości przeciwzużyciowych dialkiloditiofosforanów cynku od ich temperatury rozkładu [240]

ZDTP pochodne alkoholi pierwszorzędowych wykazują wyższą odporność termiczną, powodując jednak pogorszenie właściwości AW w miarę wydłużania łańcucha węglowodorowego. Rodzaj metalu powierzchni tarcia ma istotny wpływ na efektywność działania przeciwzużyciowego i przeciwzatarciowego ZDTP. Bardziej korzystny efekt występuje w przypadku tarcia powierzchni pierwiastków metali przejściowych.

Efektywność AW dodatków zmniejsza się również zależnie od metalu, zgodnie z szeregiem $Zn > Cu > Pb > Co > Ni$. Ich właściwości przeciwzużyciowe są bardzo małe, gdy ich termiczna stabilność jest bardzo wysoka. Obserwacje takie dają wyniki testów tarciovych przy średnich obciążeniach z użyciem aparatu trzpień-tarcza [241]. Właściwości przeciwzatarciowe pochodnych różnych metali występujących w cząsteczce dodatku maleją w następującym szeregu: $Ag > Pb > Co > Zn > Cu$.

Zużycie rośnie ze wzrostem chemicznej reaktywności pochodnych pierwszorzędowych, przeciwnie do obserwowanego dla dodatków z drugorzędowymi grupami alkilowymi [242].

Badania na aparacie czterokulowym pochodnych di-*n*-butylowych wykazały, że:

- w warunkach tarcia mieszanego własności przeciwzużyciowe zależą nie tylko od utworzonej na powierzchni tarcia warstwy adsorpcyjnej, ale również od powstałej warstwy reakcyjnej;
- przy przejściu od tarcia mieszanego do granicznego następuje zasadnicza zmiana w tworzeniu warstwy przeciwzużyciowej; ze wzrostem obciążenia warstwy reakcyjne powstają w wyniku reakcji produktów rozkładu dodatków z powierzchnią tarcia;

- działanie przeciwzużyciowe jest wynikiem utworzenia na powierzchni tarcia oligomerycznych polifosforanów, siarczku oraz tlenków metalu;

- wyższe wartości EP obserwowane w przypadku pochodnych niklu i antymonu są wynikiem większej zawartości udziału siarczków w warstwie reakcyjnej.

Warstwy AW otrzymywane przy zastosowaniu alkilowych i arylowych pochodnych ZDTP wykazują różnice właściwości nanomechanicznych, badanych za pomocą AFM i STM. Znacznie większe moduły sprężystości wykazują warstwy graniczne otrzymane z pochodnej alkilowej niż z arylowej [243].

ZDTP są bardzo efektywnymi dodatkami AW, lecz w niektórych ich zastosowaniach w tarcii mieszanym powodują jednak wzrost współczynnika tarcia. Spowodowane jest to zmniejszeniem się udziału oleju w grubości warstwy EHD w porównaniu do grubości warstwy EHD oleju bez dodatku [244, 245]. Według autorów publikacji, może to być spowodowane również obniżeniem zwilżalności warstwy granicznej przez olej, blokowaniem dostępu środka smarowego do styku i innymi czynnikami. Są to jednak tylko rozważania hipotetyczne, jeszcze niepotwierdzone odpowiednimi badaniami.

W warunkach tarcia granicznego MeDTP ulegają bardzo złożonym procesom rozkładu: termicznego, hydrolytycznego i utleniającego.

10.2.1.2. Rozkład termiczny dialkilo(arylo)ditiofosforanów cynku

W intensywnie prowadzonych w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku badaniach termicznego rozkładu ZDTP ustalano wpływ temperatury na przebieg procesu i późniejsze działanie przeciwzużyciowe powstających produktów. Stwierdzono, że:

- temperatura rozkładu zależy od rodzaju oleju bazowego oraz obecności innych dodatków;

- temperatura rozkładu czystego ZDTP jest inna niż w roztworze oleju; rozkład ZDTP w oleju następuje w niższej temperaturze;

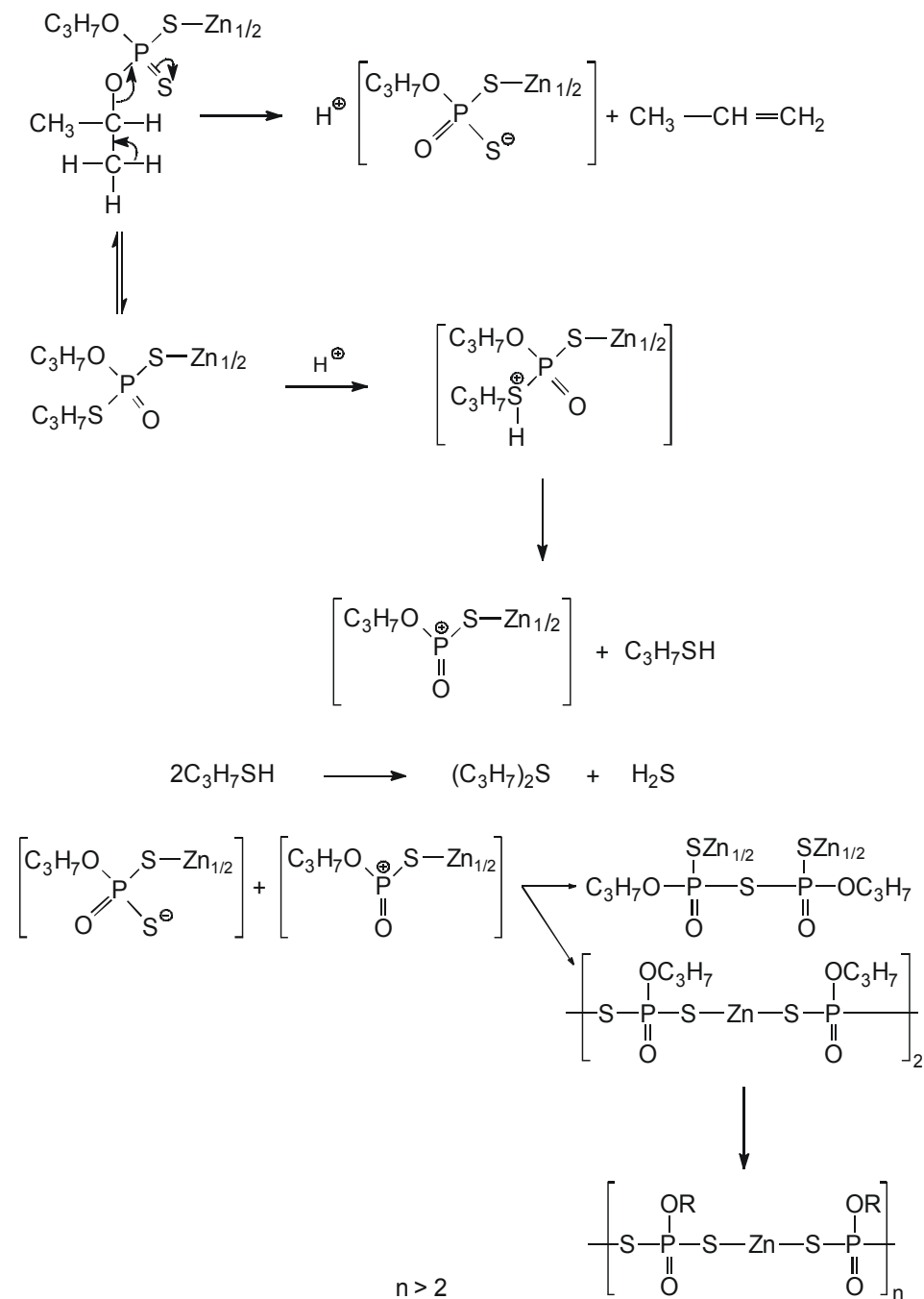
- szybkość rozkładu termicznego maleje w szeregu: drugorzędowe > pierwszorzędowe > arylowe;

- trwałość termiczna zależy od rodzaju grupy alkilowej i wielkości jonu metalu;

- rozkład czystego ZDTP następuje w dwóch temperaturach różniących się o kilkadziesiąt stopni, w temperaturze wyższej od związków nieczyszczonych;

- temperatura początku rozkładu pochodnych pierwszorzędowych wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych; efekt ten był bardziej wyraźny w przypadku pochodnych o łańcuchach rozgałęzionych niż liniowych. Nie ma to natomiast znaczenia w przypadku pochodnych drugorzędowych;

- ubytek masy w pierwszym etapie rozkładu związany jest z utratą dwóch cząsteczek alkenu oraz dwóch cząsteczek tiolu na jedną cząsteczkę ZDTP. Ubytek masy w drugim etapie jest mały i związany jest prawdopodobnie z procesami utlenienia i wymianą atomów siarki na atomy tlenu [246].



Rys. 119. Rozkład termiczny dialkilditiofosforanu cynku według Rowe'a i Dickerta [241]

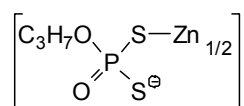
Według Larsona [247], w wyniku przemian termicznych cząsteczka dodatku traci trzy lub więcej grup alkilowych oraz statystycznie półtora atomu siarki. Prowadzi to do powstawania dużych cząsteczek nieorganicznych, prawdopodobnie polimerów usieciowanych o strukturze podobnej do metafosforanów.

W rozkładzie termicznym ZDTP powstają izomeryczne alkeny [241, 248, 249]; sugeruje to, że ZDTP ulega rozpadowi z udziałem jonów karbonyowych.

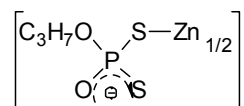
Rowe i Dickert [241] zaproponowali wewnątrzcząsteczkowy mechanizm rozkładu dodatków do alkenów i tioli oraz sulfidów i siarkowodoru (rys. 119).

Stwierdzili ponadto, że produkty termicznego rozkładu powodują wzrost zużycia powierzchni tarcia, jako wynik obecności siarkowodoru i tiolu w produktach tego rozkładu.

We wzorze



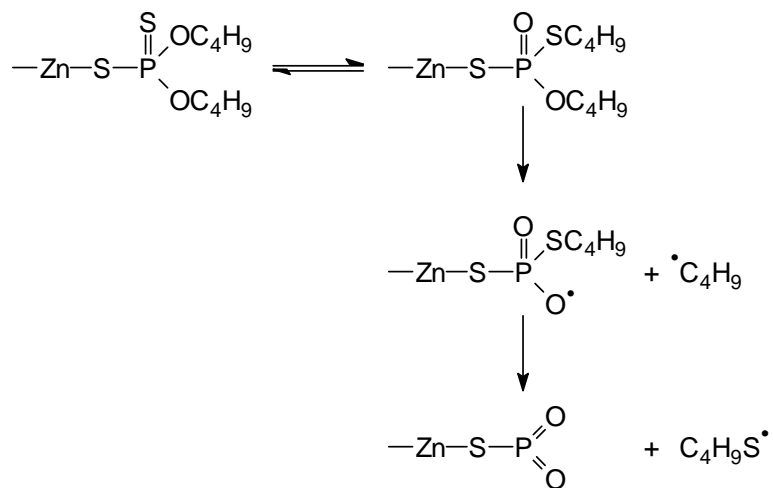
zależnie od reagenta ładunek ujemny zlokalizowany jest na tlenie lub siarce i obecnie zapisywane jest to następująco:



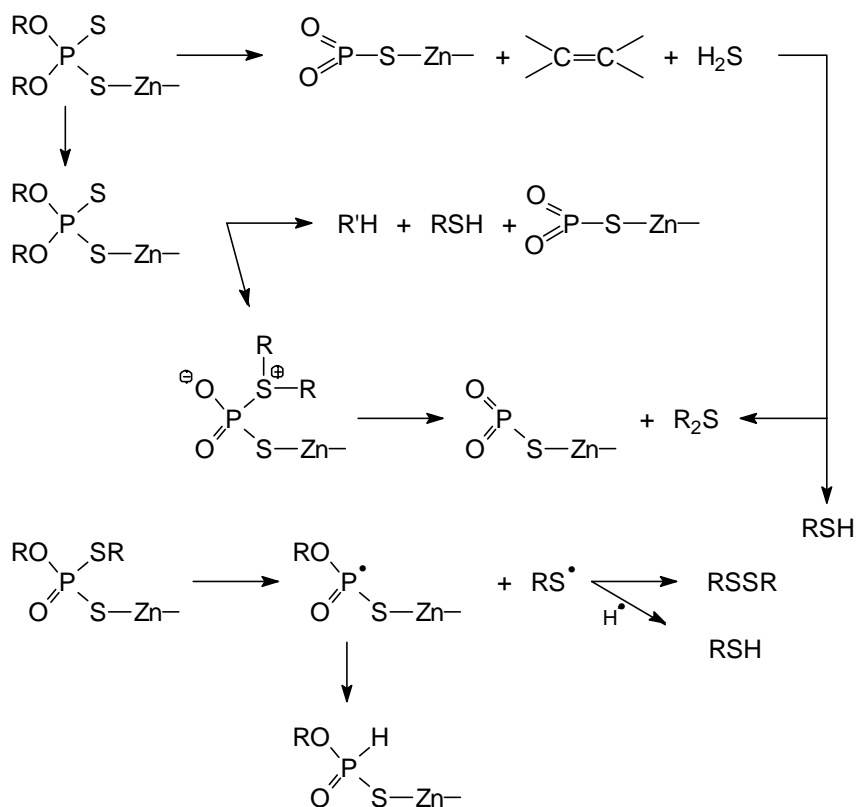
Uwaga ta dotyczy również równań reakcji (328) i następna uwaga – do tej pory nie udowodniono istnienia kationu



W rozpadzie pochodnej *n*-butylowej powstaje sulfid di-*n*-butylowy oraz niewielkie ilości tiolu *n*-butylowego i olefiny. Rozpad pochodnej *izo*-butylowej prowadzi do powstawania tiolu i olefiny jako głównych produktów oraz małe ilości siarkowodoru oraz sulfidu butylowego [249]. Na podstawie wyników badań zaproponowano przedstawiony na rys. 120 rodniowy schemat mechanistyczny degradacji.



Rys. 120. Mechanizm rozkładu termicznego diizobutyloдитiofosforanu cynku [249]

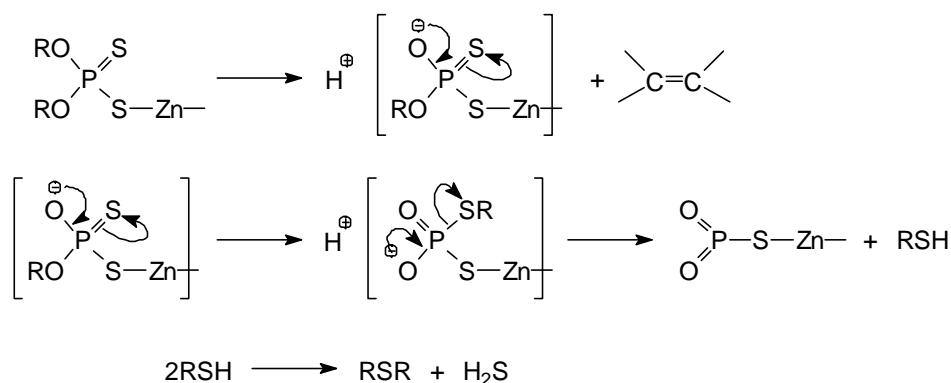


Rys. 121. Proponowany mechanizm rozkładu termicznego di-(4-metylo-pentyl-2)ditiofosforanu cynku [249]

W termicznym rozpadzie di-(4-metylo-pentylo-2)-ditiiofosforanu cynku powstaje mieszanina alkenów, nasyconych i nienasyconych tioli i sulfidów. Rozkład przebiega według jonowego i rodnikowego mechanizmu (rys. 121).

Według Braziera i Elliota [246], badających po raz pierwszy rozkład czystych alkilowych ZDTP, brak w produktach rozkładu węglowodorów o wyższych masach cząsteczkowych jako możliwych produktów rekombinacji wolnych rodników przemawia za mechanizmem jonowym reakcji (rys. 122).

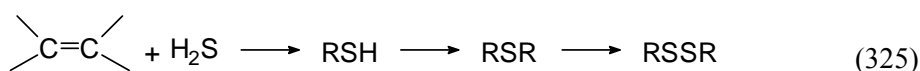
W badaniach Coya i Jonesa [252] rozkładu termicznego trzech ditiiofosforanów cynku zawierających alkile *n*-butylo, *izo*-butylo i *s*-butylo rozpuszczonych w oleju białym stwierdzono, że najłatwiej rozkłada się pochodna drugorzędowa *s*-butylowa a dużo wolniej pochodne pierwszorzędowe *n*-butylowa i *izo*-butylowa. Jako produkty rozpadu zostały zidentyfikowane odpowiednie tionofosforany S, S, S-trialkilowe. Natomiast pochodne takie, jak tionofosforany O, S, S-trialkilowe i tionofosforany O, O, S-trialkilowe, uznano za produkty pośrednie reakcji występujące w przeważającej ilości w przypadkach krótszych czasów prowadzenia rozkładu. Podobnie jak i inni autorzy zaobserwowali powstawanie białego osadu składającego się głównie z cynku i tlenu oraz zawierających niewielkie ilości atomów węgla, fosforu i siarki w stosunku do składu oryginalnego dialkiloditiiofosforanu.



Rys. 122. Mechanizm rozkładu termicznego dialkiloditiiofosforanu cynku [246]

Rozkład ditiiofosforanu z utworzeniem białego osadu następuje nawet po zaprzestaniu ogrzewania. Jest to reakcja, która po zainicjowaniu przebiega dalej nawet w temperaturze pokojowej. W badaniach na aparacie czterokulowym nie stwierdzono spadku własności EP po rozkładzie termicznym, ponieważ powstające produkty pośrednie posiadają zbliżone własności antyzatarciove, takie jak oryginalny ZDTP. Zdaniem autorów, termiczny rozkład ZDTP przebiega według mechanizmu jonowego.

Spedding i Watkins [250, 251] badali rozkład di-*n*-pentyloдитiofosforan cynku w roztworze *n*-heksadekanu w temperaturach 160 i 200 °C. Powstały z rozkładu w oleju osad poddawali następnie rozkładowi w zakresie temperatur od 300 do 800 °C. Badano również chemisorpcję ZDTP na tlenku żelaza i żelazie w zakresie temperatur 40–200 °C, analizując produkty termicznego rozkładu za pomocą technik IR, MS, ¹H NMR i ³¹P NMR. Badany ditiofosforan cynku ulegał rozkładowi w oleju głównie do polifosforanów cynku, tiolu, monosulfidu i disulfidu dialkilowego, podobnie jak to obserwowano w badaniach prowadzonych przez Coxa i Jonesa [252]. Termiczny rozkład homogeny prowadzi do powstawania bardzo dużej ilości wymienionych już częściowo związków siarki, również trisulfidu (RSSSR) oraz tiofosforanów: (RS)₃PS, (RS)₃P, (RS)₃PO, (RO)₂PSSH, (RO)₂(RS)PS, (RS)₂PSOH, (RO)(RS)₂PS. Powstający biały osad posiada prawdopodobnie strukturę polifosforanu zbudowaną z około siedmiu atomów fosforu oraz w przybliżeniu z jednej grupy alkoksylowej i jednego atomu siarki. Zawartość w powstałym osadzie atomów siarki i węgla zmniejsza się w miarę wydłużania czasu ogrzewania dodatku, aż do zupełnego ich zaniku. Zaproponowano, aby rozkład hydrolytyczny ZDTP uznać jako dominujący. Tirole, sulfidy i disulfidy identyfikowane w warunkach prowadzonych testów i badań powstają w reakcji przyłączenia siarkowodoru do podwójnego wiązania tworzonych wcześniej w reakcji termicznego rozkładu dodatku olefin i innych reakcjach następczych tiolu:



Stwierdzono również, że w badanych temperaturach chemisorpcja dodatku na żelazie i tlenku żelaza nie zachodzi. Na podstawie wyników badań autorzy proponują następujący przeciwzyciowy mechanizm działania ZDTP: utworzone polifosforany cynku adsorbują się na powierzchni tarcia, topiąc się w temperaturach 200–300 °C do ciekłej szklistej substancji, która rozdziela powierzchnie tarcia. Organiczne związki siarki utleniają się na tlenkach żelaza do siarki, która reaguje następnie z żelazem, tworząc siarczek; siarczek ten z kolei tworzy z tlenkiem żelazowym Fe₂O₃ eutektyk topiący się w temp. 900 °C. W tej temperaturze na powierzchni tarcia tworzy się ciekła warstwa zabezpieczająca powierzchnię przed zacieraniem.

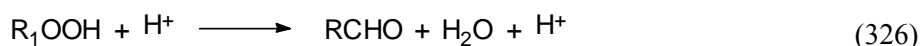
Warstwy wytwarzane w teście immersyjnym na stali podczas ogrzewania roztworów olejowych ZDTP przy dostępie powietrza tworzone są przy znacznie niższych temperaturach niż temperatura rozkładu dodatku w oleju. Warstwa składa się z mieszaniny krótko- i długołańcuchowych polifosforanów i z bardzo małych ilości nierozłożonego jeszcze ZDTP. W niższej temperaturze warstwa,

zależnie od stężenia dodatku, zawiera jeszcze znaczne ilości siarczanu, w wysokiej temperaturze (200 °C) warstwa nie zawiera już siarki [249].

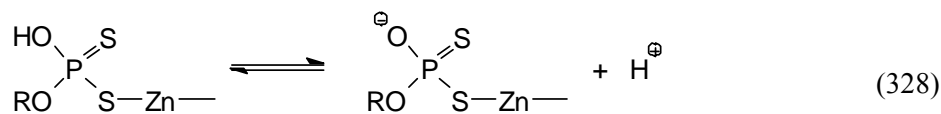
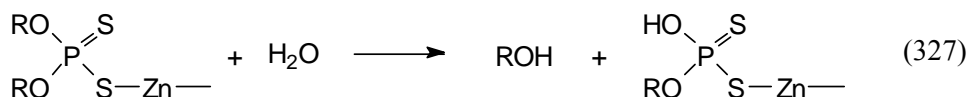
Z przeglądu prac termicznego rozkładu ZDTP widać, że jego mechanizm jest bardzo skomplikowany. Następuje on jako proces wolnorodnikowy lub jonowy, zależnie od warunków z różnymi stopniami ich udziałów. Nie jest on dotychczas w pełni wyjaśniony.

10.2.1.3. Hydroliza dialkilotiofosforanów metali

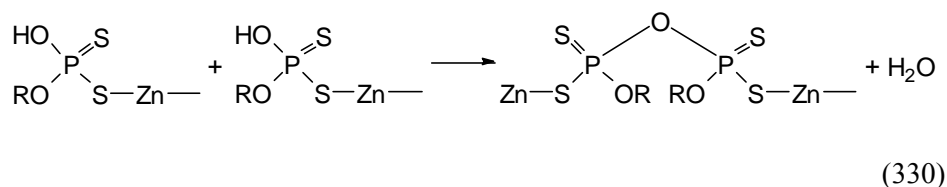
W warunkach pracy silnika i jego smarowania w oleju silnikowym obecna jest woda, która powstaje głównie ze spalania paliwa i w znacznie mniejszym stopniu z utleniania produktu rozkładu dodatku kwasu dwutiofosforowego przez wodoronadtlenki oraz z reakcji tworzenia polifosforanów i rozkładu R_1OOH przez kwasy:



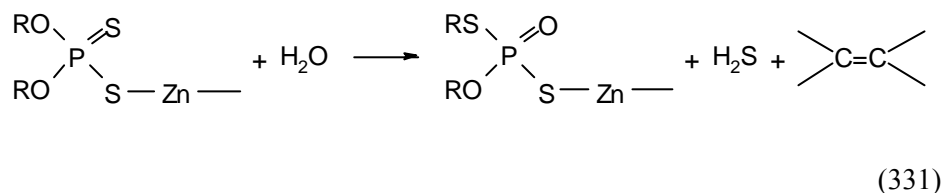
Woda wprowadzana jest z powietrza atmosferycznego podczas intensywnego mieszania oleju silnikowego w czasie pracy silnika. W omówionej wcześniej pracy Spedding i Watkins [250] stwierdzili, że podczas termicznego rozpadu ZDTP woda przyspiesza rozkład dodatku i zaproponowali następujący mechanizm jego hydrolitycznego rozpadu:



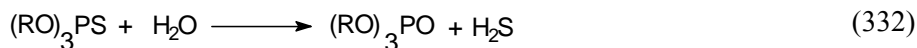
Kwasy tiofosforowe reagują z sobą do polifosforanów i wody:



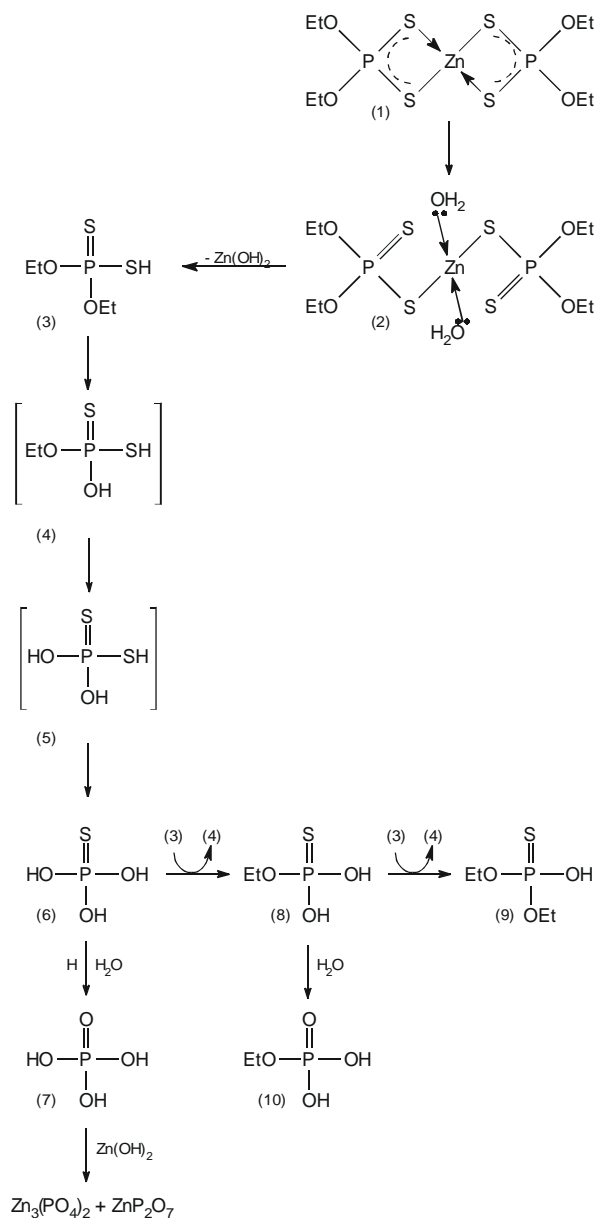
Siarkowodór powstaje w wyniku hydrolizy cząsteczki dodatku:



O, O, O-triester kwasu tiofosforowego powstający z rozkładu utleniającego ZDTP hydrolizuje z wydzielaniem H_2S , natomiast ester kwasu fosforowego rozkłada się do kwasu fosforowego zgodnie z reakcjami:

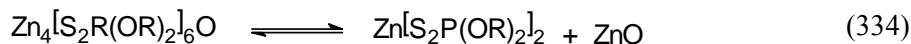


Burn i współpracownicy [253, 254] przeprowadzili kompleksowe badanie hydrolizy w układach homogenicznych obojętnych i zasadowych dialkyloditiofosforanów cynku, kadmu i niklu w temperaturze 85°C z wykorzystaniem techniki ^{31}P NMR do oznaczania produktów reakcji. Stwierdzono, że dietyloditiofosforan cynku hydrolizuje według mechanizmu przedstawionego na rys. 123 do kwasu fosforowego, pośrednimi produktami hydrolizy są pochodne przedstawione wzorami od (3) do (6). W czasie reakcji hydrolizy tworzą się również produkty uboczne przedstawione wzorami od (8) do (10). W pierwszym etapie procesu hydrolizy woda atakuje metal cząsteczki ZDTP, powstaje najpierw kwas O, O-dietyloditiofosforowy.



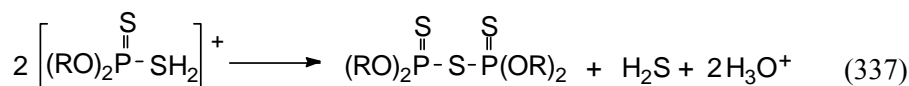
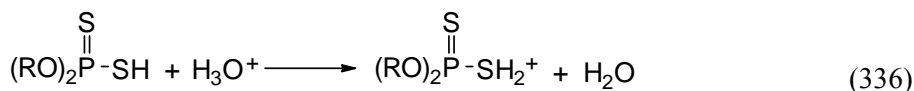
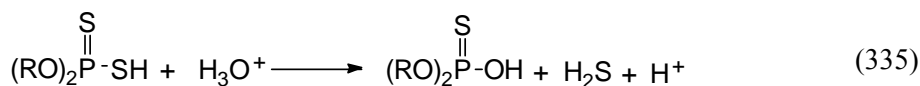
Rys. 123. Mechanizm hydrolizy ZDTP [253]

Sól zasadowa ZDTP działa jako inhibitor hydrolizy soli obojętnej. W produkcji ZDTP powstają zawsze pewne ilości soli zasadowej, która tworzy się również w reakcji ZDTP z wodoronadtlenkami. Sól zasadowa rozkłada się do soli obojętnej i tlenku cynku według reakcji (334).



W temperaturze pokojowej jest to reakcja odwracalna; ze wzrostem temperatury równowaga reakcji przesuwają się w kierunku tworzenia produktów finalnych. Stopień dysocjacji soli zasadowej zwiększa się ze wzrostem polarności rozpuszczalnika i stężenia wody [253].

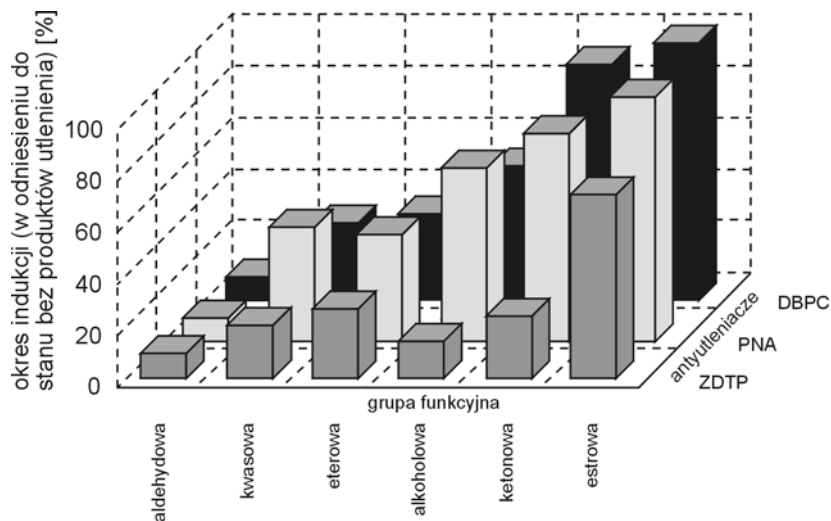
Powstały z dysocjacji soli zasadowej tlenek cynku reaguje z kwasem O, O-dietyloditiofosforowym powstającym na początku reakcji hydrolizy soli obojętnej. Ze wzrostem stężenia wody szybkość hydrolizy soli obojętnej do kwasu rośnie, rośnie również ilość zobojętnianego tlenku cynku, przez co okres indukcji hydrolizy ulega skróceniu. Po zużyciu całej ilości tlenku cynku na zobojętnienie, hydroliza przebiega z taką szybkością, jak soli obojętnej. Szybkość hydrolizy soli obojętnej nie zależy od podstawnika alkilowego [254]. Tłumaczy się to hydrofobowym współdziałaniem grup alkilowych, które pozostawiają centralny atom cynku odsłonięty, podatny na atak cząsteczki wody niezależnie od ich rozmiarów. W czasie hydrolizy soli niklu i kadmu [254] powstają takie same produkty, jak w hydrolizie soli cynkowej. Szybkość hydrolizy soli niklu jest niższa około sto razy, a soli kadmu jest porównywalna do szybkości hydrolizy soli cynkowej. Kwas O, O-dialkiloditiofosforowy w obecności wody i w podwyższonych temperaturach (40–80 °C) hydrolizuje z wydzieleniem siarkowodoru według reakcji:



Pierwsza reakcja jest dominująca w niższej temperaturze (poniżej 60 °C), druga w temperaturze wyższej.

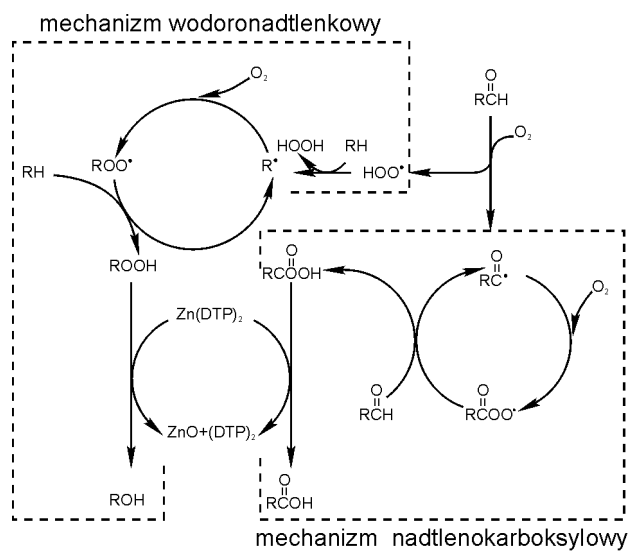
10.2.1.4. Rozkład utleniający dialkiloditiofosforanów cynku

Węglowodory bazy olejowej są utleniane w warunkach smarowania głównie do wodoronadtlenków i wolnych rodników nadtlenkowych, z których powstają potem ketony, aldehydy, kwasy organiczne, alkohole i woda. Alkohole, etery, estry, ketony, kwasy i aldehydy zmniejszają czas indukcji utleniania węglowodorów przez ZDTP, najbardziej aktywne są jednak aldehydy (rys. 124) [255].



Rys. 124. Wpływ produktów utlenienia węglowodorów na skrócenie okresu indukcji ZDTP (w porównaniu do czasu indukcji ZDTP); ZDTP – ditiofosforan cynku, PNA – fenylo- α -naftyloamina, DBPC – 2,6 ditertbutylo-4-metylofenol [255]

W obecności aldehydów w indukowanym czasie reakcji ZDTP utleniany jest do disulfidu i kwasów nadtlenowych według schematu mechanizmu wodoronadtlenkowego (rys. 125).



Rys. 125. Mechanizm reakcji ZDTP i RCHO w atmosferze tlenowej [255]

Produkty utleniania aldehydu promują przekształcenia ZDTP, przyspieszając spadek jego stężenia.

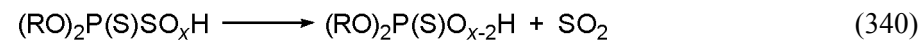
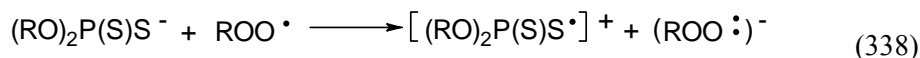
Przemiany te zachodzą tylko w obecności tlenu. Wydaje się, że kwas nadtlenowy $RC(O)OOH$ jest bardziej reaktywny w reakcji ZDTP od wodoronadtlenków i jest to przyczyną skrócenia okresu indukcji ZDTP w utlenianiu węglowodorów w obecności aldehydów [255]. ZDTP jako inhibitor utleniania węglowodorów reaguje z każdym z tych produktów; z $R_1OO\cdot$, zatrzymując łańcuchową reakcję utleniania węglowodorów, jak również z R_1OOH , hamując tworzenie się źródła wolnych rodników. Produkty reakcji ZDTP z wodoronadtlenkami i wolnymi rodnikami nadtlenkowymi tworzą antyżużyciową warstwę graniczną.

Powstawanie, skład i właściwości przeciwżużyciowych warstw granicznych w tarcu przy umiarkowanych obciążeniach są zależne od produktów utlenienia dodatku [256–258].

Rozkłady R_1OOH i $R_1OO\cdot$ przez ZDTP były intensywnie badane [259–269]. Obszerne wyniki tych badań dają obraz przebiegu bardzo wielu złożonych reakcji, często jednoznacznie niepotwierdzonych. Howard i współpracownicy [262] stwierdzają, że w reakcjach ZDTP z R_1OOH i $R_1OO\cdot$ tworzą się antyutleniające bardziej aktywne od ZDTP.

Jest nim obecny w produktach reakcji kwas siarkowy powstający z utleniania siarki elementarnej uwalnianej z wiązania tionowego dodatku przez R_1OOH [261]. Wodoronadtlenek reaguje z ZDTP według reakcji (346). Disulfid *bis*-(dialkilotiofosforylowy) (DS) reaguje dalej z R_1OOH , tworząc H_2SO_4 , który reaguje z ZDTP do $ZnSO_4$. Stwierdzono, że rozkład R_1OOH przez H_2SO_4 nie ma miejsca, dopóki nie następuje prawie całkowity rozkład ZDTP. Hipotezę tę potwierdziły badania reakcji pomiędzy ZDTP i H_2SO_4 przeprowadzone przez Willermeta i współpracowników [267].

Według Colclougha [260], działanie antyutleniające ZDTP polega na rozkładzie wodoronadtlenku i wolnego rodnika nadtlenkowego według reakcji:



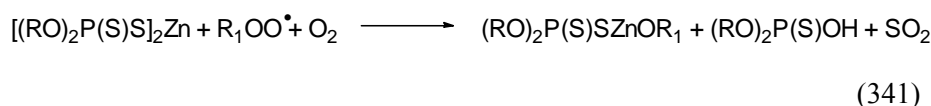
W świetle wiedzy o organicznej chemii fosforu niektóre struktury (podkreślone) zamieszczone w tej książce wydają się być bardzo mało prawdopodobne – struktury tych związków nie zostały przez nikogo udokumentowane. Być może struktury takie tworzą się w procesie tarcia, choć ich

istnienie nie jest zgodne z podstawami chemii. Struktury te zostały zacytowane z literatury i nie były weryfikowane przez autorów.

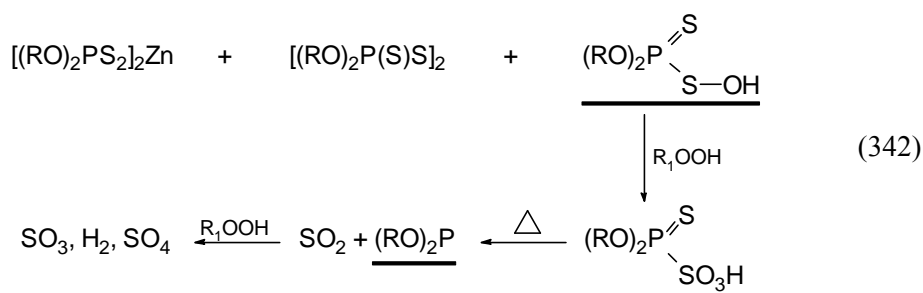
Powstające mieszaniny silnych kwasów oksygenowych są odpowiedzialne za katalityczny rozkład R_1OOH .

Dwutlenek siarki rozkłada katalitycznie wodoronadtlenki nawet w niskich temperaturach [268], co prowadzi do powstawania kwasu siarkowego. Nie jest jednak potwierdzone, który z nich rozkłada katalitycznie wodoronadtlenek – kwas czy dwutlenek siarki.

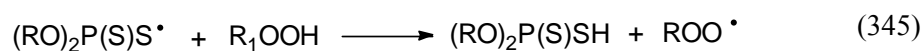
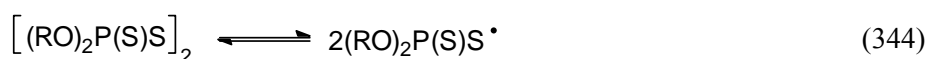
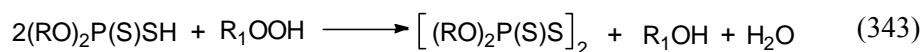
W reakcji ZDTP z wolnym rodnikiem nadtlenkowym dwa rodniki są terminalizowane przez jedną cząsteczkę dodatku. W obecności rozpuszczonego w oleju tlenu może zachodzić również reakcja z utworzeniem SO_2 :



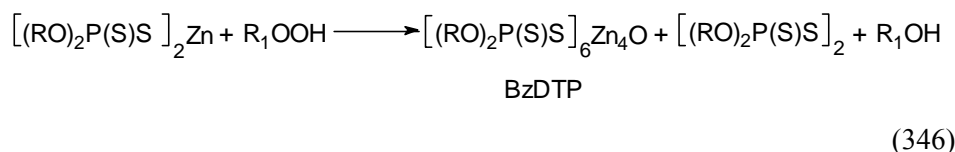
Al-Malaika [269] zaproponował następujące reakcje ZDTP, disulfidu bis-(dialkilofosforylowego) i kwasu O, O-dialkilditiofosforowego z wodoronadtlenkami:



Bridgewater i współpracownicy [259] przeprowadzili badanie kinetyczne rozkładu wodoronadtlenku kumenu przez ZDTP i powstałych w tej reakcji produktów rozkładu ZDTP. Utworzony w reakcji rozkładu O, O-diester kwasu ditiofosforowego jest głównym produktem reagującym z R_1OOH . Zaproponowano schemat reakcji:



Produktami reakcji rozkładu wodoronadtlenku kumenu przez ZDTP przy stosunku $R_1OOH / ZDTP$ równym 3 : 1 były disulfid, trisulfid, tetrasulfid i monotiofosforan cynku. Zaproponowano następujący możliwy schemat reakcji rozkładu [266]:



ZDTP → BZDTP (szybko)

BZDTP → disulfid (wolniej)

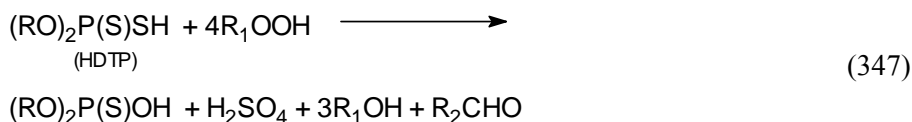
BZDTP → trisulfid, tetrasulfid, monotiofosforan cynku

gdzie: BzDTP – zasadowy ditiofosforan cynku.

Podczas pracy silnika antyutleniające działanie ZDTP i jego produktów degradacji w oleju silnikowym jest wielorakie [263]:

- ZDTP tworzy bardziej aktywne antyutleniacze;
- powstaje kwas monotiofosforowy oraz odpowiedni disulfid;
- ZDTP jest zmiataczem wolnych rodników nadtlenkowych, wodoronadtlenki reagują dalej z dodatkiem, dając nowe pochodne, bardziej aktywnie rozkładające R_1OOH ;
- sól zasadowa ZDTP nie inhibituje procesu utleniania, ale reaguje z R_1OOH , tworząc nowe pochodne o własnościach antyutleniających;
- DS nie inhibituje procesu utleniania;
- kwas monotiofosforowy inhibituje utlenianie, powstają bardziej aktywne antyutleniacze;
- wstępnie utlenione węglowodory (R_1OOH) silnie przyspieszają tworzenie silnych antyutleniaczy z ZDTP, kwasem ditiofosforowym i DS;
- kwas karboksylowy również przyspiesza tworzenie silnych antyutleniaczy i to z większą wydajnością niż wodoronadtlenek R_1OOH .

Z wyników tych badań wynika, że atomy siarki w ZDTP są utleniane do SO_4^{2-} i/albo SO_2 [260, 261, 263, 264, 265]. To utlenienie następuje jako proces wielostopniowy, w którym atomy siarki w cząsteczce dodatku są utleniane aż do całkowitej wymiany na atomy tlenu:



Z tego schematu wynika, że:

- BZDTP i ZDTP przechodzą jeden w drugi zależnie od chemicznych warunków występujących w oleju;
- ZDTP i HDTP są w równowadze, ich ilości zależą od stężenia wody i $(RO)_2P(S)SZnOH$;
- ponieważ ZDTP jest hydrolytycznie dość trwały, reakcja hydrolyzy nie jest reakcją główną;
- w początkowych stadiach utlenienia ZDTP występuje przedział czasu, zanim zacznie tworzyć się HDTP. To jest zgodne z reakcjami (9), (3), i (4) będącymi reakcjami wolnymi, jednak potwierdzenie, że disulfid nie jest antyutleniaczem, sugeruje, że początkowo przebiegają raczej reakcje (10), (11) i (12). Ponieważ rośnie szybkość tworzenia H_2SO_4 , powstawanie HDTP w reakcji (12) jest przyspieszane;
- generalnie reakcja kwas–zasada daje HDTP i może być uważana jako promująca rozkład R_1OOH przez ZDTP;
- produkty przejściowe utlenienia siarki przez R_1OOH mogą być bardzo aktywne w hamowaniu reakcji utleniania węglowodorów, ale nie jest wiadomo, które z tych produktów odgrywają dominującą rolę.

10.2.1.5. Adsorpcja dialkilditiofosforanu cynku na powierzchniach ciał stałych

ZDTP zbudowane są z łańcuchów węglowodorowych stanowiących część hydrofobową, zapewniającą powinowactwo do oleju i umożliwiającą rozpuszczalność związku w olejach, oraz z rdzenia (centrum) zbudowanego z atomów metalu (cynku), siarki, fosforu i tlenu, będącego częścią hydrofilową, nierozpuszczalną w bazach olejowych.

Z powodu asymetrycznej budowy, cząsteczki ZDTP w niepolarnych rozpuszczalnikach dążą do utworzenia struktury charakteryzującej się minimum energetycznym, co się przejawia występowaniem oligomerowych form; dimerycznych [270] aż do tetramerycznych [271]. W formach tych centrum hydrofilowe jest zorientowane w sposób zapewniający jak najlepsze wyizolowanie go od otaczających dodatek rozpuszczalników. Najlepszym dowodem na istnienie tego typu struktur jest pomiar ciepła rozpuszczania. Procesy rozpuszczania są endotermiczne i zależą od długości łańcucha węglowodorowego.

Pojawienie się w roztworze dodatku cząstek ciała stałego powoduje zaburzenie stanu równowagi i występowanie współzawodnictwa pomiędzy cząsteczkami dodatku i rozpuszczalnika do nowej powierzchni.

Cząsteczki rozpuszczalnika oddziałują z powierzchnią tylko siłami niespecyficznymi, które są siłami słabymi. Cząsteczki dodatku adsorbują się na powierzchni ciała stałego poprzez centrum hydrofilowe. Najbardziej prawdopodobna jest adsorpcja poprzez wolne pary elektronowe atomów siarki.

Powierzchnia ciała stałego jest w pierwszym etapie pokryta ściśle upakowaną warstwą rozpuszczalnika, cząstki dodatku występują w postaci oligomerów lub odwróconych miceli. W kolejnym etapie następuje dyfundowanie cząsteczek do powierzchni, powstawanie oddziaływań powierzchnia – centrum hydrofilowe, rozpad micel i powstawanie kompleksu adsorpcyjnego. Po tym etapie następuje desorpcja cząsteczek rozpuszczalnika. Proces ten jest powtarzany wielokrotnie, aż do osiągnięcia stanu równowagi.

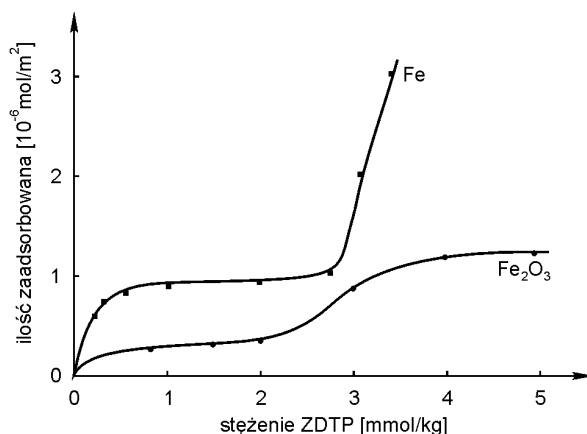
Adsorpcja ZDTP na powierzchni tarcia jest pierwszym etapem tworzenia granicznej warstwy przeciwzużyciowej. Wielkość adsorpcji i siła wiązania dodatku z powierzchnią determinuje jej trwałość i efektywność działania. Powstała w wyniku adsorpcji fizycznej warstwa adsorpcyjna wpływa w zasadniczy sposób na tworzone przez dodatek na powierzchni tarcia warstwy chemisorpcyjne i reakcyjne. Pierwsze badania nad adsorpcją ZDTP przeprowadzono, używając jako adsorbenty proszków lub powierzchni nierozwiniętych (blacha, kulki łożyskowe) ze stali, miedzi, niklu, ołowiu, cyny, cynku i żelaza, krzemionki i grafitu, używając ditiofosforanu o różnej długości alkilu, w dużym zakresie stężeń dodatku ($0,003\text{--}50\text{ mol/dm}^3$), temperatur eksperymentu ($20\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$) i czasu adsorpcji (1 min ÷ 480 godz.). W tych badaniach adsorpcji do wyznaczenia izoterm adsorpcji prowadzono analizę z zastosowaniem atomów znaczonych ^{32}P , ^{35}S , ^{65}Zn i ^{14}C . Uzyskane z tych badań wyniki są sprzeczne i trudno wyprowadzić z nich jednoznaczne generalne wnioski.

Izotermy typu Langmuira otrzymano [273] w badaniach adsorpcji di-*n*-oktyloditiofosforanu cynku na proszkach żelaza, stali, krzemionki i grafitu z roztworów *n*-heksadekanowych, analizując ilości zaadsorbowanego dodatku za pomocą radioaktywnego cynku (^{65}Zn). Rodzaj adsorbenta, stężenie tlenu w atmosferze i zanieczyszczenia roztworów (np. metanolem), silnie wpływają na wielkość adsorpcji. Zróżnicowania w wielkościach adsorpcji na różnych badanych adsorbentach wynikają, zdaniem autorów, z różnego stopnia katalitycznego rozkładu lub utlenienia ZDTP. W ciągu kilku minut adsorpcji na żelazie i stali zachodzi całkowita chemisorpcja ZDTP. Ciepło adsorpcji wynosiło 60 kJ/mol .

Jones i Pope [274], oznaczając ciepła adsorpcji ZDTP na żelazie, stali i tlenku żelaza (II) w mikrokalorymetrze przepływowym, stwierdzili, że na czystym żelazie adsorpcja jest nieznaczna.

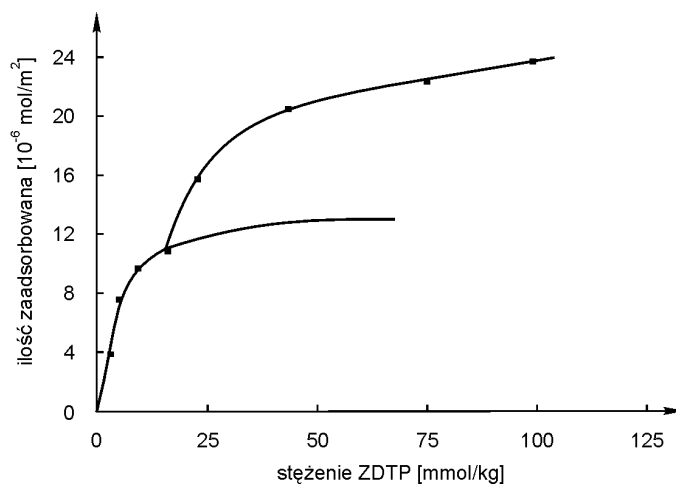
W czasie adsorpcji ZDTP i produktów jego rozkładu na żelazie i jego stopach w zakresie temperatur od $19\text{ do }81\text{ }^\circ\text{C}$ stwierdzono, że powierzchnia niecałkowicie była pokryta dodatkiem oraz że na stali chromowej adsorpcja jest niska, na żelazie jest większa. W warstwie adsorpcyjnej występuje spadek stężenia cynku w porównaniu do jego zawartości w dodatku [275–277]. Na powierzchni adsorbują się głównie kwas HDTP (80%) i DS (5%). Wszystkie izotermy adsorpcji mają kształt izotermy Langmuira.

Adsorpcja ZDTP na proszkach żelaza i tlenku żelaza w temperaturach do 50 °C jest odwracalna [272]. Powyżej tej temperatury zachodzi chemisorpcja z utworzeniem soli zasadowej ZDTP, a na powierzchni – siarczku żelaza. Izotermy adsorpcji na obu proszkach są typu S (rys. 127 i 128).



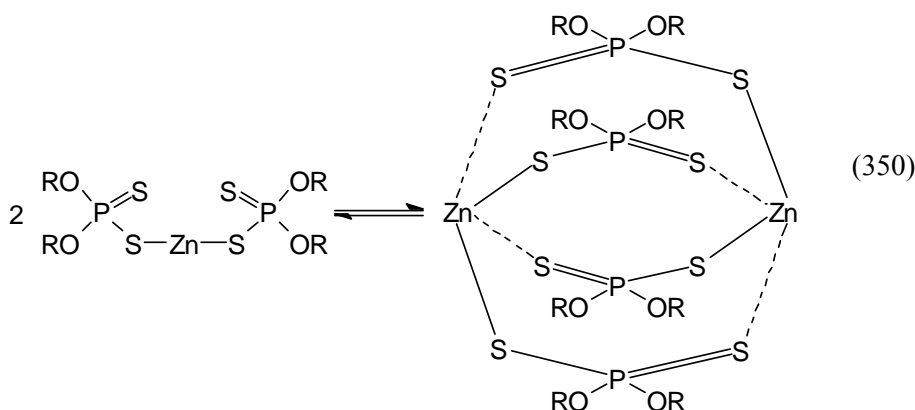
Rys. 127. Izoterma adsorpcji izobutyloдитiofosforanu cynku w 25 °C w czasie 3 godz. [272]

Przy bardzo niskich stężeniach dodatku w roztworze na powierzchni adsorbują się cząsteczki dodatku zorientowane równoległe do powierzchni. Ze wzrostem stężenia ZDTP następuje przeorientowanie cząsteczek dodatku do ułożenia pionowego, co potwierdza rys. 128; z dalszym wzrostem stężenia adsorbatu na pionowo zorientowanej warstwie dodatku powstaje druga pionowa warstwa dimeru.

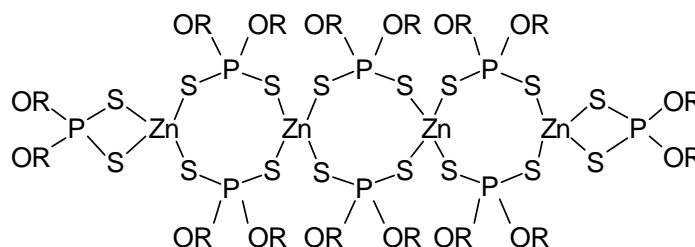


Rys. 128. Izoterma adsorpcji izobutyloдитiofosforanu cynku na Fe w 25 °C w czasie 3 godz. [272]

Zależnie od stężenia ZDTP i rodzaju rozpuszczalnika istnieje on w roztworach w równowadze monomer – dimer, monomer – trimer, monomer – tetramer, monomer – oligomer. Ze wzrostem stężenia forma monomerowa przechodzi do dimerowej, natomiast ze wzrostem polarności rozpuszczalnika równowaga przesuwa się w stronę formy monomerycznej (350).



Na rys. 129 przedstawiona jest struktura oligomeru ZDTP [271].



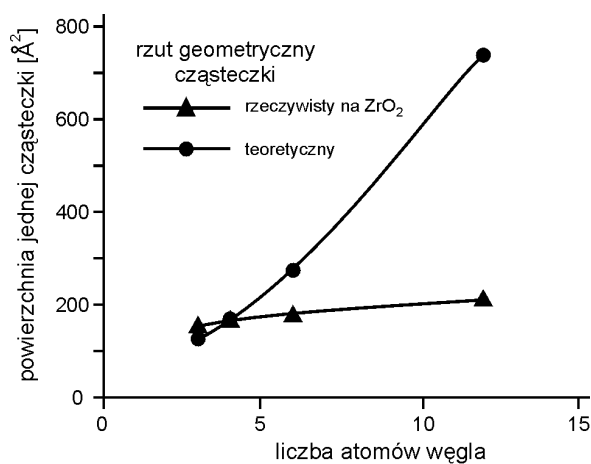
Rys. 129. Proponowana struktura oligomeru ZDTP [271]

Wielkość adsorpcji na obu proszkach jest niezależna od rozgałęzienia łańcucha alkilowego. Na powierzchni żelaza najczęściej powstaje siarczku żelaza w przypadku pochodnej izobutylowej, najmniej (blisko 7 razy mniej) w przypadku pochodnej drugorzędowej. Na tlenku żelaza w tej temperaturze zachodzi utlenianie dodatku do disulfidu. Obliczona grubość warstwy ZDTP w procesie adsorpcji z roztworu 0,05M w temperaturze 25 °C wynosi ok. 4 nm, co jest zgodne z wynikami grubości warstwy przeciwzużyciowej w badaniach Bella [278, 279].

Gdy mamy do czynienia z adsorpcją ZDTP na materiałach ceramicznych: węgliku krzemu (SiC) lub tlenku cyrkonu (ZrO₂), nie obserwuje się wystę-

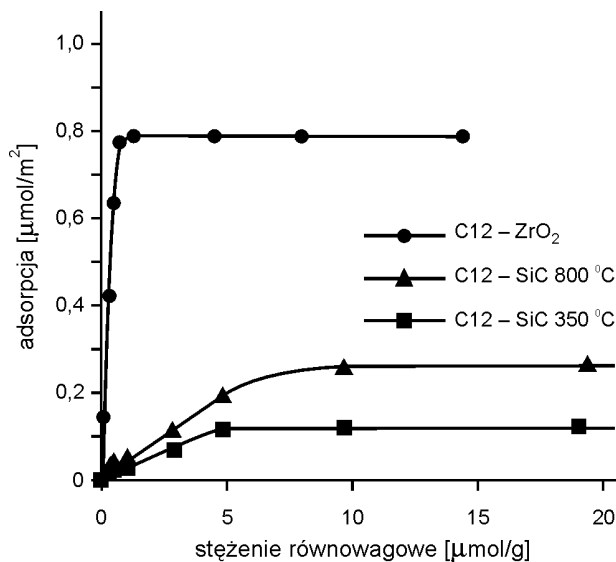
powania kilku plateau, lecz tylko jednego. Podobnie jak na Fe_2O_3 przebiega zjawisko deformowania się zaadsorbowanych cząsteczek; stopień deformacji zależy w głównej mierze od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce dodatku, w mniejszym natomiast stopniu od stężenia równowagowego. Wielkość adsorpcji ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) w dużym stopniu zależy od wielkości cząsteczek i maleje ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alifatycznym. Na jednostkowej powierzchni ZrO_2 adsorbuje się około 50% więcej cząsteczek niż na SiC. Spowodowane jest to faktem, iż SiC jest materiałem hydrofobowym, w którym tylko około 40% powierzchni jest utlenione i pokryte grupami hydroksylowymi. Na tych grupach dochodzi do adsorbowania się cząsteczek dodatku, podczas gdy pozostała powierzchnia pokryta jest w równym stopniu cząsteczkami ZDTP i rozpuszczalnika.

Zaadsorbowane cząsteczki oddziałują ze sobą oraz równocześnie z otaczającymi je cząsteczkami rozpuszczalnika. W przypadku krótkich łańcuchów alkilowych powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę w stanie zaadsorbowanym jest porównywalna do rzutu geometrycznego cząsteczki w stanie wolnym; pochodna propylowa pokrywa powierzchnię w około 75%, czyli na powierzchni znajdują się obok cząsteczek ZDTP również cząsteczki rozpuszczalnika. Pochodna heksylowa zajmuje już 80% swego nominalnego rozmiaru, a pochodna dodecyłowa tylko 33% – obszar odpowiadający niezdeformowanej pochodnej pentylowej. Rzut geometryczny i wielkość powierzchni przypadająca na jedną cząsteczkę w stanie równowagi pokazano na rysunku 130.



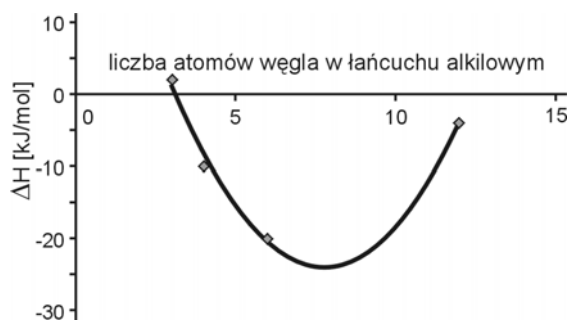
Rys. 130. Wielkości powierzchni rzutu cząsteczek ZDTP o różnych długościach łańcucha alkilowego (liczbie atomów węgla w łańcuchu)

Adsorpcja na tlenku cyrkonu jest silniejsza niż na węglu krzemu. Widać to wyraźnie z kształtu izoterm adsorpcji (rys. 131).

Rys. 131. Izotermę adsorpcji dodecylditiofosforanu cynku na ZrO₂ i SiC

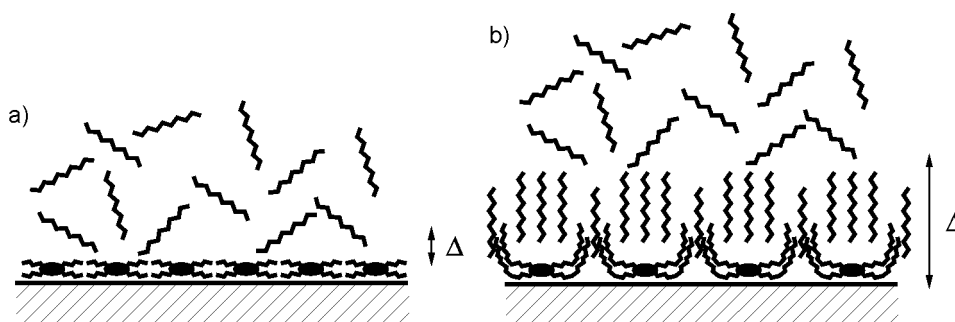
Całkowite pokrycie powierzchni tlenku cyrkonu osiągane jest przy stężeniach równowagowych mniejszych od 1 $\mu\text{mol/g}$ i dalszy wzrost stężenia dodatku w roztworze nie powoduje zwiększenia upakowania na powierzchni. W przypadku węgla krzemu uzyskanie pełnego wysycenia powierzchni jest stopniowe i zostaje osiągnięte przy stężeniu powyżej 5 $\mu\text{mol/g}$. Wyliczone stałe szybkości adsorpcji wynoszą odpowiednio około 2×10^2 dla adsorpcji na SiC i ponad $2,2 \times 10^4$ dla adsorpcji na ZrO₂.

Wydzielające się ciepło zależy od długości łańcucha alkilowego w ten sposób, że dla krótkich łańcuchów ΔH jest małe i przechodzi przez minimum dla ZDTP zawierającego od 6 do 8 atomów węgla w łańcuchu alkilowym (rys. 132).

Rys. 132. Zależność ciepła adsorpcji na ZrO₂ od długości łańcucha alkilowego

Zaadsorbowane na powierzchni ciała stałego cząsteczki dodatku mają istotny wpływ na strukturę warstwy przypowierzchniowej, która jest decydującą przy przenoszeniu obciążeń w warunkach tarcia. Pochodne krótkołańcuchowe (C_3 i C_4) ułożone horyzontalnie do powierzchni nie oddziałują z cząsteczkami rozpuszczalnika.

Pochodne długołańcuchowe, dzięki większej gęstości upakowania, silnej deformacji łańcuchów alifatycznych w kierunku roztworu, występowaniu sił kohezyjnych pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika a zdeformowanymi łańcuchami węglowodorowymi tworzą trwałe zorganizowane warstwy, co ilustruje rys. 133. Przejawia się to ich dobrą charakterystyką tribologiczną.



Rys. 133. Organizacja warstwy granicznej ZDTP – dodatek:
a) o krótkim łańcuchu alkilowym, b) o długim łańcuchu alkilowym

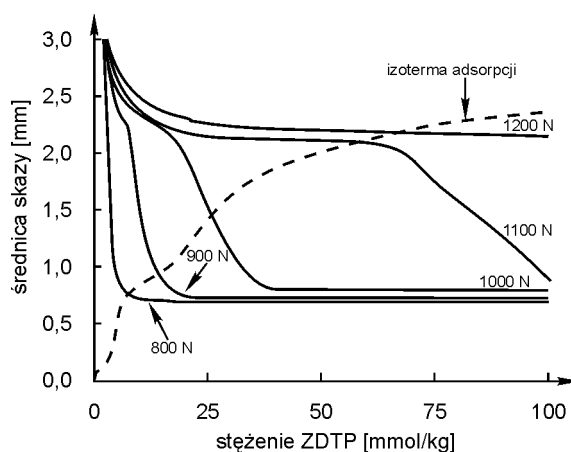
Ilości zaadsorbowanych na powierzchni żelaza soli cynku, ołowiu i bizmutu są malejące w wymienionym zestawieniu [272], co odpowiada dokładnie ich aktywności przeciwzużyciowej [280].

Huang, Ying i Zhang [281] badali zależność napięcia powierzchniowego roztworu węglowodorowego ZDTP od wielkości adsorpcji. Adsorpcja zachodzi przy bardzo niskich stężeniach dodatku, a otrzymane izotermy w temperaturze $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ są typu S, podobnie jak w badaniach Płazy [272]. Wielkość adsorpcji rośnie ze wzrostem temperatury (333 K i 353 K), co potwierdza występowanie procesu chemisorpcji.

Rola adsorpcji w działaniu przeciwzużyciowym ZDTP jest wyraźnie widoczna w prostym tarciovym eksperymencie wykonanym za pomocą aparatu czterokulowego (rys. 134).

Ze wzrostem stężenia dodatku dla kilku badanych obciążeń ($800\div 1200\text{ N}$) zużycie maleje. Wyraźnie widać, że zmiana kształtu izotermy adsorpcji wpływa na średnice zużycia kulek. Pierwsze przegięcie izotermy (tworzenie równoległej monowarstwy dodatku) ma nieznaczny wpływ na obniżenie zużycia. Pierwsza warstwa pionowo zorientowanego dodatku wyraźnie obniża zużycie przy najniższym obciążeniu badanym (800 N). Utworzenie drugiej warstwy zorientowanej pionowo zmniejsza wyraźnie zużycie przy obciążeniach $900\div 1100\text{ N}$.

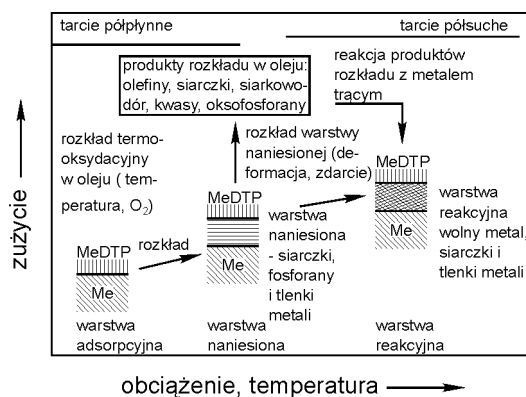
Przy najwyższym badanym obciążeniu (1200 N) widać, że obie warstwy dodatku równoległa i pionowa obniżają zużycie w jeszcze mniejszym stopniu, a udział warstwy drugiej w zmniejszeniu zużycia jest minimalny.



Rys. 134. Zależność średnicy skazy kulki w badaniach na aparacie czterokulowym od stężenia izobutyloдитiofosforanu cynku [272]

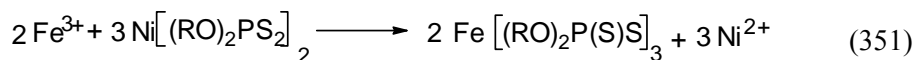
10.2.1.6. Mechanizmy działania przeciwwzużyciowego i przeciwwzatarciowego dialkyloditiofosforanów metali

Mechanizmy tworzenia warstw AW i EP przez ZDTP są bardzo złożone, ich przebiegi zależą od wielu czynników przedstawionych schematycznie na rys. 135 [282].



Rys. 135. Model mechanizmu tworzenia warstw ditiofosforanów metali (MeDTP) w zależności od warunków tarcia [282]

Przy niższym obciążeniu występują niższe temperatury na powierzchni tarcia i w oleju, przeciwwżyciowe działanie spowodowane jest głównie utworzoną warstwą adsorpcyjną, zużycie jest małe. Ze wzrostem obciążenia rośnie temperatura, następuje niszczenie warstwy adsorpcyjnej, dodatek ulega różnym reakcjom rozkładu. Produkty tych rozkładów ulegają przemianom chemicznym w oleju i na powierzchni tarcia, i reagują z powierzchnią tarcia tworząc warstwy głównie polifosforanowe. Przejście do tarcia granicznego przy wyższym obciążeniu powoduje duży wzrost temperatury, dalszy rozkład dodatku i przyspieszone reakcje jego produktów rozkładu z powierzchnią tarcia. Warstwy graniczne tworzone na powierzchni stali w czasie tarcia w aparacie czterokulowym z użyciem dibutyloдитiofosforanów cynku, niklu (NiDTP) i antymonu (SbDTP) wykazują znaczne różnice w składzie [282]. Wzbogacanie warstw reakcyjnych w metale dodatku w przypadku NiDTP i SbDTP jest znacznie większe niż wzbogacanie warstwy reakcyjnej w cynk przy tarcu z udziałem ZDTP. Stwierdzono, że część niklu znajduje się na powierzchni tarcia w postaci metalicznej. Prawdopodobnie jon Fe^{3+} , z oksydacyjnie zmienionej lub utlenionej w procesie tarcia powierzchni metalu, reaguje z Ni^{2+} dodatku NiDTP i tworzy się niestabilny $Fe(DTP)_3$ według reakcji:



Następnie w reakcji redoks na powierzchni tarcia tworzy się metaliczny nikiel:



Warstwa reakcyjna składa się z żelaza i małych ilości metalicznego niklu oraz związków zawierających jony siarczkowe i fosforanowe. W warstwie reakcyjnej utworzonej w procesie tarcia z udziałem SbDTP średnie stężenie antymonu wynosiło ok. 13%. Powierzchniowe profile stężeń antymonu i siarki oraz bardzo małych zawartości fosforu każą przypuszczać, że część antymonu zawarta jest w warstwie reakcyjnej jako siarczek antymonu. Również na powierzchni tarcia część antymonu istnieje w postaci metalicznej, tzn. że zaszły reakcje wymiany SbDTP z jonem żelazowym i redoks z żelazem powierzchni, podobnie jak dla NiDTP.

Skład warstw granicznych tworzonych przez ZnDTP, NiDTP i SbDTP na stali hartowanej i niehartowanej w warunkach obciążenia, jakie daje maszyna Amslera [283], zależy od metalu w dialkiloditiofosforanie, od warunków tarcia (twardość elementów trących, obciążenie) oraz od warunków smarowania

(temperatura oleju, również obecność dodatków dyspergująco-myjących w środku smarowym). Wymienione warstwy wykazują:

- średni skład warstw wykazuje znacznie większą zawartość siarki niż zewnętrzna warstwa graniczna o grubości 5 nm, przy czym siarka musi być związana z żelazem ze względu na małą zawartość metali: Zn, Ni względnie Sb;
- metal i fosfor z dialkiloditiofosforanów gromadzą się głównie w zewnętrznej warstwie granicznej; znaczy to, że ZDTP, NiDTP i SbDTP tworzą na powierzchni stali warstwę siarczku żelaza, która zostaje przykryta warstwą bogatą w fosfor.

ZnDTP tworzy na hartowanej i na niehartowanej stali zewnętrzne warstwy graniczne o prawie jednakowym składzie, zawierające politiofosforan cynku i polifosforan cynku.

Warstwa siarczku żelaza jest pokryta warstwami politiofosforanu i polifosforanu cynku. Zmniejszenie zawartości siarki i zwiększenie zawartości fosforu na powierzchni warstwy granicznej towarzyszące zwiększeniu obciążenia wskazują na to, że wzrost obciążenia powoduje spadek zawartości siarki w tiofosforanie cynku. Powierzchniowa warstwa graniczna otrzymana z NiDTP zawiera siarczek i fosforan niklu oraz fosforan żelaza, pod tą warstwą jest warstwa siarczku niklu. Ze wzrostem obciążenia spada zawartość niklu i siarki, w warstwie powierzchniowej wzrasta zawartość fosforu. W warstwach utworzonych przez SbDTP znajduje się również podobna struktura warstwowa, jak w przypadku NiDTP. Powierzchniowa warstwa graniczna zawiera mniejszą zawartość metalu (Sb), niż w przypadku ZnDTP. Zawartość antymonu w warstwie granicznej nie zmienia się tak bardzo w zależności od obciążenia, jak w przypadku NiDTP. Fosfor występuje w postaci tiofosforanów i fosforanów żelaza, antymon – w postaci siarczku lub tlenku.

Mechanizm tworzenia warstw granicznych jest nadal nieustalony. Do tej pory nie wiadomo, które produkty rozpadu odgrywają największą rolę w uzyskaniu efektywnego działania dodatku uszlachetniającego środka smarowy. Wynika to częściowo z braku rozeznania jakościowego i ilościowego dużej liczby związków chemicznych, powstających z dodatku w procesie tarcia, a tym samym niedostatecznej znajomości przebiegu reakcji tribochemicznych.

Właściwości sprężystoplastyczne tribowarstwy otrzymanej w tarcu z udziałem ZDTP zmieniają się zależnie od jej grubości. Badane AFM przekroje warstwy uzyskane metodami nanopenetracji (nanoindenter) [284] i bruzdowaniem [285] wykazują lokalne zmiany twardości i modułów sprężystości, które są najniższe na powierzchni warstwy i rosną w głąb (do 60 nm). Współczynniki tarcia maleją dwukrotnie ze zmianą głębokości przekroju od 60 do 10 nm. Przy grubości warstwy ok. 10 nm obserwuje się najniższy współczynnik tarcia [284]. Zmiany współczynników tarcia są związane ze zmianami wartości wytrzymałości na ścinanie warstw zależnie od ich głębokości.

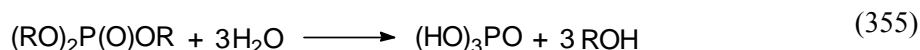
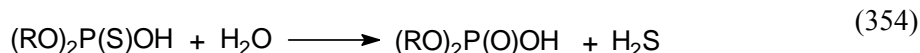
10.2.1.7. Powstawanie warstw polifosforanowych z dialkilo(arylo)ditiiofosforanów cynku

Badania tarciove na aparacie czterokulowym i na urządzeniu krzywka-popychacz w obecności powietrza [256] wykazały, że powstają wtedy polifosforany o składzie $(O + S)/P = 3$, a $Zn/P = 0,5$. Warstwa polifosforanu jest uboższa w siarkę, więcej jest tlenu w porównaniu z jego udziałem w cząsteczce dodatku. Powstały w wyniku utleniania ZDTP disulfid dalej utleniany jest przez R_1OOH ; wtedy w cząsteczce disulfidu następuje wymiana siarki na tlen.

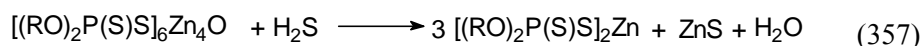
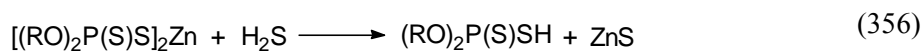
Skład warstwy granicznej utworzonej w atmosferze beztlenowej jest inny, zawartość tlenu, cynku i fosforu jest niższa, a siarki niezmienną, rośnie natomiast zawartość węgla i żelaza w porównaniu do warstwy otrzymanej w tarcu w obecności tlenu. W warstwie granicznej są głównie siarczki żelaza i organosulfidy, zgodnie z mechanizmem termicznego rozkładu ZDTP powstają siarkowodór i tiole, zużycie jest większe niż w obecności tlenu. Dodanie R_1OOH do roztworu dodatku w próbach tarciowych w atmosferze beztlenowej zmniejsza zużycie do poziomu zużycia występującego w atmosferze powietrza.

Zależnie od rodzaju bazy olejowej ZDTP tworzy warstwę reakcyjną w temperaturach 130–170 °C, która jest ciałem stałym, o grubości 5–25 nm. Na powierzchni stali, przy ogrzaniu z olejowymi roztworami ZDTP [285], w temperaturze 150 °C i niższej nie tworzą się warstwy reakcyjne. W temperaturze 200 °C tworzy się słabo związany z powierzchnią monotiropirofosforan cynku, którego skład jest zróżnicowany zależnie od rodzaju grup alkilowych w cząsteczce; dla długich łańcuchów ($C > 9$) powstają warstwy o składzie bliskim O, O'-dialkilomonotiofiropirofosforanu cynku, natomiast przy krótszym łańcuchu alkilowym ($C = 4$) tworzy się głównie O-monoalkilomonotiofiropirofosforan cynku i monotiofiropirofosforany cynku. Przy jeszcze wyższej temperaturze rozkładu (260 °C) utworzone warstwy są niejednorodne, występują monoalkilotiofiropirofosforany i polifosforany cynku.

Wszystkie omówione mechanizmy rozkładu ZDTP, a szczególnie rozkład utleniający prowadzą do powstawania prekursorów warstw fosforanowych. Do nich należą głównie kwasy tionowe i ditiiofosforowe; $(RO)_2P(S)OH$, $(RO)_2P(S)SH$ i O, O, O-triester kwasu monotiofiropirofosforowego $(RO)_2P(S)OR$. Wymienione związki ulegają dalej reakcjom izomeryzacji i hydrolizy:

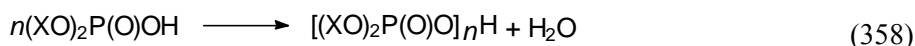


Siarkowodór uczestniczy w reakcjach z obojętnym i zasadowym dialkilotiofosforanem cynku:



Przedstawiona mieszanina kwasów fosforowych i tiofosforowych oraz ich estrów tworzy przeciwzużyciową graniczną warstwę powierzchniową polifosforanów i politiofosforanów w wyniku:

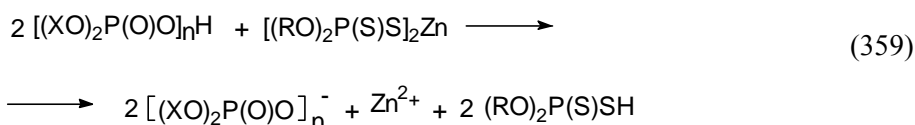
1) kondensacji z wydzieleniem wody, która może być następnie przyspieszana przez katalizę kwaśną:



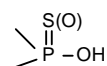
gdzie:

X – grupa alkilowa lub H; w polifosforanach w miejsce tlenu częściowo występuje siarka;

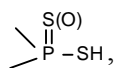
2) łączenia powstałego produktu z metalem dodatku według reakcji:



Ponieważ grupa



jest bardziej kwaśna od grupy



przyłączenie kationu cynku do polifosforanu zachodzi łatwo. W rzeczywistości, według autorów książki, zachodzi przyłączenie do tiolu.

Gdy grupy P–O są połączone z kationem, następuje zatrzymanie wzrostu łańcucha polifosforanowego, tworzą się wtedy metafosforany.

Proces tworzenia warstw przeciwzużyciowych w tarciu składa się z kilku kolejnych etapów:

- adsorpcja ZDTP na powierzchni metalu z utworzeniem przypowierzchniowej warstwy o dużym stężeniu dodatku (tworzenie warstw polifosforanowych z roztworów ZDTP jest promowane przez tworzenie wielomerów dodatku w oleju i na powierzchni tarcia, które powoduje wzrost stężenia ZDTP na powierzchni tarcia);

- reakcje ZDTP z powierzchnią metalu z utworzeniem reszt fosforanowych i tiofosforanowych chemicznie związanych z metalem;

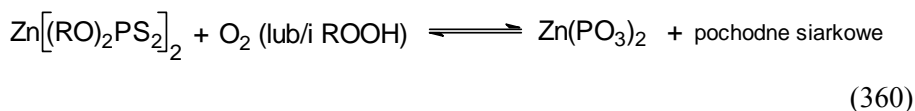
- utworzenie warstw fosforanowych prekursorów w reakcjach antyutleniających ZDTP;

- kondensacja fosforanów, tiofosforanów i ich estrów, wydłużanie łańcucha fosforanowego, jego zakończenie w reakcji z cynkiem z ZDTP lub metalem z rezerwy alkalicznej;

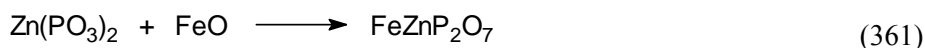
- utworzone warstwy polifosforanów są głównie usuwane z powierzchni tarcia w wyniku działania sił ścinających, ale również ze względu na swą dobrą rozpuszczalność w wodzie; obecność wody przyspiesza proces ich usuwania.

Bancroft i współpracownicy [287], na podstawie wyników badań tarcia z udziałem ZDTP przy wykorzystaniu techniki analizy XANES, zaproponowali najbardziej prawdopodobny mechanizm tworzenia warstw granicznych w procesie tarcia.

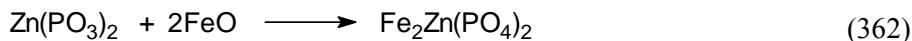
W I etapie zachodzą adsorpcja fizyczna ZDTP na powierzchni tarcia i reakcje utleniania.



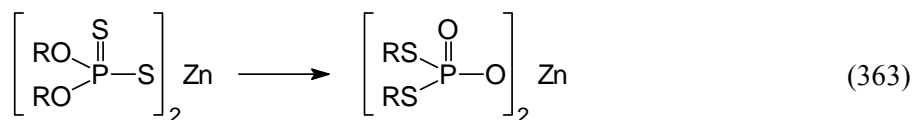
W II etapie na powierzchni tarcia zachodzi rozkład termoutleniający dodatku i tworzenie fosforanu żelazowo-cynkowego według reakcji:



W III etapie w reakcji fosforanu cynku z tlenkiem żelaza powstają krótko- i długołańcuchowe polifosforany cynkowo-żelazowe:

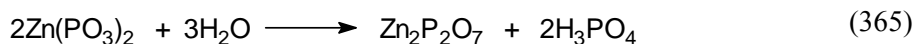
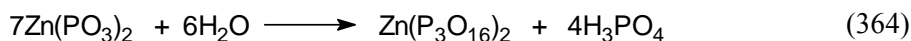


Opierając się na następujących wynikach badań warstw powstających w procesie tarcia z udziałem roztworów olejowych ZDTP, ten sam zespół [288] zaproponował zmodyfikowany mechanizm ich powstawania. W I etapie, podobnie jak w poprzednim mechanizmie, zachodzi adsorpcja ZDTP na powierzchni tarcia. W badaniach wykryto obecność S, S-dialkiloestru kwasu fosforowego, powstającego w roztworze oleju z ZDTP w wyniku wewnątrzcząsteczkowego przegrupowania według reakcji:

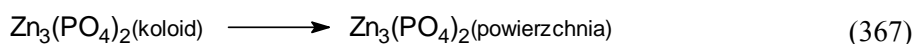
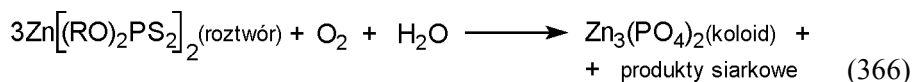


Obie formy soli cynkowej ditiokwasu fosforowego ulegają utlenieniu w roztworze i na powierzchni tarcia tlenem i wodoronadtlenkami węglowodorów, podobnie jak w II etapie poprzedniego mechanizmu do długołańcuchowego polifosforanu i produktów siarkowych (reakcja (360)).

W styku tarciovym warstwy polifosforanowe reagują z wodą obecną w oleju do krótkołańcuchowych polifosforanów według reakcji:



W wysokich temperaturach reakcje (360), (364) i (365) zachodzą bardzo szybko w roztworze olejowym; powstaje koloid krótkołańcuchowego polifosforanu, który osadza się na powierzchni. Te etapy można przedstawić następującymi reakcjami:



Mechanizm ten może być zastosowany do termicznego tworzenia warstwy. Disulfid tiofosforany (DS), powstający w I etapie procesu utleniania, w warunkach tarcia granicznego tworzy również fosforany; w warstwie powierzchni tarcia wykrywane są również disulfidy. Rola cynku w tworzeniu warstw AW jest niezbędna w tworzeniu polifosforanów. Fosfor i siarka w warstwach utworzonych z disulfidu występują w zupełnie innych związkach. W obecności cynku fosforany polimeryzują, a cynk działa jako antyutleniacz siarki.

Warstwy tworzone w styku tarciovym [289] są porównywalne składem z warstwami tworzonymi w teście imersyjnym w niższych temperaturach [248]. Siarka występuje w tych warstwach w formie zredukowanej (S^{2-}). Zawartości P i S w warstwach utworzonych w tarcu z obojętnych i zasadowych ZDTP są takie same. Obie warstwy zawierają głównie mieszaniny krótko- i długołańcuchowych polifosforanów. Polifosforany z warstw otrzymanych z soli obojętnych są większe niż z soli zasadowych. Tribowarstwa ma strukturę

warstwową, jej warstwa powierzchniowa to cynkowe polifosforany długołańcuchowe, a reszta warstwy składa się z krótkołańcuchowych polifosforanów żelaza z wtrąconymi cząstkami tlenku żelaza. Fosfor i siarka w warstwach otrzymanych zarówno z soli obojętnej, jak i zasadowej występują w tych samych związkach (są to siarczki i polifosforany). Warstwy otrzymane z pochodnej arylowej ZDTP składają się z polifosforanów długołańcuchowych w całej warstwie oraz z niezmiennego ZDTP. Mniejsza chropowatość powierzchni tarcia prowadzi do większego rozkładu i tworzenia długołańcuchowych polifosforanów. Podczas krótkiego czasu tarcia na powierzchni występuje ZnS i małe ilości sulfidów alkilowych. Warstwa polifosforanowa długołańcuchowa w czasie tarcia bez ZDTP przechodzi w krótkołańcuchową. Czas tarcia wpływa na skład chemiczny warstwy przeciwzużyciowej (AW) [286]. W krótkim czasie na powierzchni tarcia występuje ZDTP. Wydłużenie czasu tarcia prowadzi do znacznego powiększenia grubości warstwy. Z wydłużeniem tego czasu powstają długołańcuchowe polifosforany o grubości około 5 nm na powierzchni tarcia i krótkołańcuchowe polifosforany w głębi warstwy o grubości 20 nm. Przy niższych stężeniach ZDTP w oleju powstają tylko warstwy krótkołańcuchowych polifosforanów i siarczki. Przy wyższych stężeniach ZDTP w oleju wykrywane są na powierzchni tarcia większe ilości nierozłożonego dodatku. Wzrost temperatury powoduje wzrost grubości warstwy z pogorszeniem jej efektywności AW, rośnie zawartość polifosforanów krótkołańcuchowych. Przy wysokiej temperaturze wykrywane są siarczany. Wielkość obciążenia wpływa na strukturę warstwy powierzchniowej, podobnie jak temperatura. Im większe obciążenie, tym wyższa temperatura w styku tarciovym. Właściwości przeciwzużyciowe nie zależą od grubości utworzonej w tarciu warstwy, lecz bardziej od stopnia rozkładu ZDTP w oleju.

Według Martina [290], w warunkach łagodnego tarcia skuteczność przeciwzużyciowa ZDTP zależy od właściwości reologicznych warstwy polifosforanu cynku. W trudniejszych warunkach tarcia polifosforan cynku reaguje z cząstkami tlenku żelaza, powstaje polifosforan cynkowo-żelazowy, o krótszym łańcuchu, co obniża działanie ściernie tlenku żelaza. W bardzo trudnych warunkach tarcia, w wyniku niszczenia warstwy polifosforanowej odsłaniana jest czysta powierzchnia metalu, która reaguje z siarkowymi produktami rozkładu ZDTP do siarczku żelaza. Siarczek żelaza zapobiega zużyciu adhezyjnemu.

W styku tarciovym kula – tarcza z tarcie ślizgowym, z jednoczesną rejestracją grubości warstwy na powierzchni tworzy się stałopodobna, bardzo chropowata warstwa reakcyjna o grubości około 100 nm [291]. Warstwa powstaje już w temperaturze 40 °C. Duża chropowatość (rms od 50 do 75 nm) umożliwia tworzenie graniczno-ciekłej warstwy mieszanej. Współczynniki tarcia dla roztworów ZDTP dla różnych prędkości ślizgania/toczenia są bliskie współczynnikom tarcia bazy olejowej. Zmniejszenie zużycia nie jest duże. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że w przeprowadzonych badaniach występowało tarcie mieszane z udziałem stałopodobnej warstwy.

10.2.2. Tiorganiczne kompleksy molibdenu

Z rozpuszczalnych w olejach smarowych tiokompleksów molibdenu największe zastosowanie znalazły dialkyloditiofosforany i dialkyloditiokarbaminiany tiokso-molibdenu o wzorze (185).

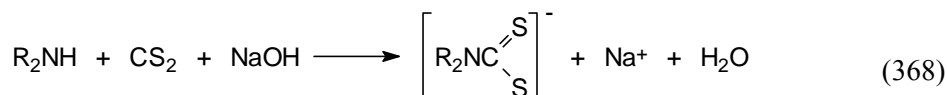
Rozpuszczalne w oleju tiorganiczne kompleksy molibdenu (Mo-S), stosowane jako dodatki do środków smarowych obniżają zużycie powierzchni, zmniejszają tarcie oraz są znakomitymi antyutleniaczami. Pomysł zastosowania tych związków jako dodatków powstał w związku z tym, że mogą się one rozkładać, dając disulfid molibdenu (MoS₂), który ma doskonałe własności smarne. Jest on stosowany jako smar stały od bardzo dawna, a od ok. 50 lat jest stosowany w postaci zawiesiny koloidalnej w olejach i smarach plastycznych.

Dodatki Mo-S są skuteczne przy niższych stężeniach niż MoS₂. Ditiiofosforany posiadają bardzo dobre własności przeciwzużyciowe, natomiast ditiokarbaminiany – przeciwwzatarciowe.

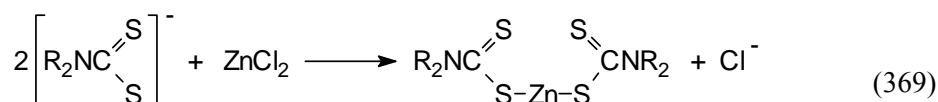
Oba kompleksy molibdenowe (Mo-S) w podwyższonej temperaturze tarcia ulegają rozkładowi do MoS₂ i główną rolę w mechanizmie działania dodatków molibdenowych odgrywa powstający w wyniku ich rozkładu disulfid molibdenu. W związku ze zmniejszaniem masy samochodów, w celu zmniejszenia zużycia paliwa, wprowadza się lekkie stopy glinu, np. z krzemem, aby uzyskać dużą odporność na zużycie. W tarcu pomiędzy stalą a stopami glinu dochodzi do przemieszczenia glinu na powierzchnię stali. W efekcie występuje silna adhezja i bardzo duże zużycie adhezyjne. Powszechnie stosowany do powierzchni stalowych dodatek przeciwzużyciowy ZDTP zawodzi w kontakcie tarcowym stal – stopy glinu. Ditiokarbaminian tiooksymolibdenu (MoDTC) działa przeciwzużyciowo w kontakcie stal – stopy glinu tak samo skutecznie jak ZDTP dla powierzchni stalowych. Na powierzchni tarcia powstaje z MoDTC mieszanina trójtlenku molibdenu i MoS₂ [292].

10.2.2.1. Otrzymywanie ditiiofosforanów i ditiokarbaminianów molibdenu

Ditiokarbaminiany otrzymywane są w pierwszym etapie w reakcjach drugorzędowych amin z disulfidem węgla w środowisku alkalicznym: NaOH, KOH, NH₄OH



a w drugim etapie otrzymuje się ditiokarbaminiany: cynku, antymonu, ołowiu, tioksomolibdenu; np. ditiokarbaminian cynku otrzymuje się według reakcji:



gdzie:

R – alkil.

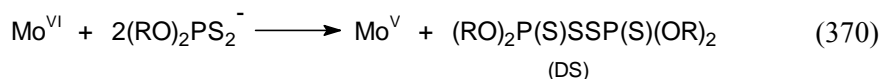
Otrzymywanie i stosowanie różnych kompleksów molibdenowych jest przedmiotem licznych zastrzeżeń patentowych. Pierwszy handlowy dodatek tego typu został wyprodukowany przez firmę Vanderbilt i nosi nazwę Molyvan L. Aktywnym składnikiem tego preparatu jest ditiiofosforan molibdenu o wzorze $[(\text{RO})_2\text{PSS}]_2\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2$. Dodatek ten wykazuje działanie przeciwwzyciowe, przeciwzatarciowe i antyutleniające. Firma ta produkuje również ditiokarbaminiany molibdenu.

Molibden może tworzyć związki na pięciu stopniach utlenienia (+2, +3, +4, +5, +6), a także kompleksy ze związkami zawierającymi azot, tlen, siarkę. Pochodne molibdenu łatwo dysproporcjonują, dając mieszaninę związków, w których molibden znajduje się na różnych stopniach utlenienia.

Grupy ditiiofosforanowa i ditiokarbaminianowa zachowują się jak dwukleszczowe ligandy, używając obu atomów siarki do wiązania jonów metalu. Przykładowe struktury różnych kompleksów molibdenu przedstawił Mitchell [293].

Ditiiofosforany i ditiokarbaminiany molibdenu różnią się między sobą nie tylko długością i charakterem rodnika organicznego (alkil, aryl), ale także budową rdzeni kompleksów zawierających molibden: $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_4]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3]$, $[\text{MoO}_2]$, $[\text{MoO}]$, $[\text{Mo}_2\text{SO}_3]$, $[\text{Mo}_2\text{S}_3\text{O}]$. Ligand ditiiofosforanowy $[(\text{RO})_2\text{PS}_2]$ będzie oznaczany DTP, grupa ditiokarbaminianowa $[\text{R}_2\text{NCS}_2]$ symbolem DTC, a ksantogenowa – XAN.

Jest wiele sposobów otrzymywania ditiiofosforanów molibdenu. W najczęściej stosowanej metodzie wodne roztwory molibdenianów reagują z kwasami ditiiofosforanowymi lub ich solami, tworząc różne produkty zależnie od warunków reakcji [293, 294]. Metody otrzymywania ditiiofosforanów według patentów różnią się między sobą głównie wartościami pH wodnych roztworów, w których zachodzi reakcja kwasów ditiiofosforowych i nieorganicznych związków molibdenu, przy czym budowa otrzymanych ditiiofosforanów jest różna [295]. W celu otrzymania ditiiofosforanu tiooksomolibdenu o wzorze $(\text{DTP})_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ reakcje kwasu ditiiofosforowego z tlenkiem molibdenu prowadzi się w warunkach, w których połowa użytego do syntezy kwasu rozkłada się z podstawieniem siarki do rdzenia kompleksu i utworzeniem DS, produktu utlenienia ditiiofosforanu. Gdy do mieszaniny reakcyjnej nie jest dodawany czynnik redukujący, to jego rolę spełnia ditiiofosforan, który utlenia się do disulfidu (DS) według reakcji:



Powstający DS jest czynnikiem siarkującym rdzeń kompleksu i powstają mostkowe atomy siarki między atomami molibdenu. Tworzeniu kompleksu typu $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{DTP})_2$ sprzyjają temperatury powyżej 85°C i długi czas reakcji. W niższych temperaturach produktami reakcji jest głównie związek typu $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{DTP})_4$. Gdy stosowanym czynnikiem redukującym w reakcji jest dwutlenek siarki, to wymagana ilość diti fosforanu jest o połowę mniejsza i produkt nie zawiera DS [296].

Stosowane rzadziej jako dodatki inne związki molibdenianu są otrzymywane np. przez reakcję tlenków lub halogenków molibdenu, kwasów molibdenowych, rozpuszczalnych w wodzie molibdenianów lub błękitu molibdenowego z różnymi związkami tlenu: alkoholami, polialkoholami, β -dwuketonami, fenolami, kwasami karboksylowymi, hydroksykwasami.

W roztworach kompleksy molibdenowe ulegają skomplikowanym przemianom i tak np. $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{B}_4$ w rozpuszczalnikach organicznych dysproporcjonuje szybko według schematu [293, 294]:



Właściwości fizykochemiczne i tribochemiczne omówione są w pracach [293, 297, 298, 299].

10.2.2.2. Rozkład termiczny diti fosforanów i ditiokarbaminianów molibdenu

$\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{DTP})_2$ rozkłada się przy znacznie niższej temperaturze – w 100°C , w warunkach statycznych, podczas gdy $\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{DCT})_2$ w 300°C . Zakłada się, że pierwsza zmiana pod wpływem podwyższonej temperatury w cząsteczce kompleksu związana jest ze zmianami przy atomach siarki w nieorganicznym fragmencie związku:



gdzie:

X – O lub S,

bowiem siarka mostkowa pomiędzy atomami molibdenu w organicznych związkach molibdenu łatwo ulega wymianie pod działaniem tlenu lub innych aktywnych substancji.

Kompleksy typu Mo_2S_4 rozkładają się w niższej temperaturze niż typu $\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2$. Kompleksy z ligandami o rozgałęzionych łańcuchach są bardziej stabilne termicznie niż prostołańcuchowe. Podstawniki aryłowe podnoszą jeszcze bardziej stabilność termiczną dodatków. Ditiokarbaminiany molibdenu $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ i $\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ rozkładają się dwustopniowo [300]:

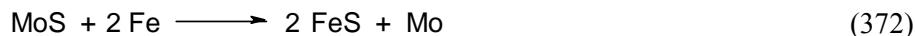
a) w pierwszym etapie tracą fragment organiczny EtSH i EtNCS (w 200 °C i 300 °C),

b) w drugim etapie tracą głównie CS_2 i H_2S w temperaturach 290 °C i 370 °C, powstają MoS_2 i nieorganiczne pozostałości oksomolibdenowe, które są siarkowane przez organosiarkowe produkty rozkładu. Małocząsteczkowe, lotne związki siarki były wykryte przez Sanina [300].

Gdy $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ był ogrzewany z proszkiem zredukowanego żelaza, to tworzył się FeS, który powstawał prawdopodobnie w reakcji produktu rozkładu (H_2S) z żelazem. Na powietrzu powstawało mniej FeS niż w azocie, ponieważ powstawał wtedy również Fe_2O_3 . Ditifosforan $\text{Mo}_2\text{O}_3[(i\text{-Bu})_2\text{DTP}]_4$ szybko rozkładał się na powietrzu w oleju parafinowym przy 180 °C [294], tworząc amorficzny osad.

Ditifosforany molibdenu łatwo rozkładają się w roztworze. Pod tym względem są podobne do ditiofosforanów cynku. Ditiokarbaminiany molibdenu są bardziej stabilne termicznie.

Disulfid molibdenu reaguje z żelazem według reakcji [301]:



W 700 °C tworzy się FeS, w 725–925 °C powstaje połączenie o wzorze MoFeS_3 , a w temperaturach wyższych od 925 °C $\text{Mo}_5\text{Fe}_3\text{S}_3$.

MoS_2 powstawał zarówno poniżej, jak i powyżej obciążenia zacierania w teście na aparacie czterokulowym. Więcej MoS_2 powstawało z $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ niż z $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{Et}_2\text{DTC})_2$.

Ditifosforany nie tworzą tak łatwo MoS_2 jak ditiokarbaminiany. Rozkład związków Mo–S nie musi prowadzić do utworzenia MoS_2 . Może powstawać MoS_3 , który jest amorficzny [293] i jest bardzo prawdopodobne, że ten właśnie produkt powstaje z tetratiomolibdenianów. W odpowiednio wysokiej temperaturze MoS_3 może reagować z żelazem, dając FeS i MoS_2 .

Produkty rozkładu ZDTC w warunkach tarcowych są inne niż w imersyjnych.

10.2.2.3. Działanie tribologiczne i przeciwutleniające kompleksów molibdenu

Właściwości tribologiczne prostych dialkilditiokarbaminianów cynku, antymonu i ołowiu badane były przez Fehera i współpracowników [302] w laboratorium ich producenta (Vanderbilt). Ich właściwości przeciwzatarciowe są nieco lepsze od odpowiednich dialkilditifosforanów. Właściwości przeciw-

zużyciowe zależą od rodzaju metalu i rodzaju łańcucha alkilowego. Najlepsze właściwości przeciwzużyciowe wykazuje diizooktyloditiokarbaminian antymonu [303]. Mechanizmy działania nie były w ogóle badane. Piroliza dibutylo-ditiokarbaminianu cynku przebiega z utworzeniem produktów tiosiarkowych głównie izotiocyanianów, siarczku cynku, tiolu.

W zakresie wysokich temperatur, najlepsze właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe wykazują pochodne arylo-ditiiofosforany molibdenu.

Zarówno MoDTC, jak i MoDTP zmniejszają bardzo silnie współczynniki tarcia podczas tarcia w atmosferze zawierającej tlen. Współczynnik tarcia jest stały (0,05) do temperatury 200 °C dla MoDTC, a dla MoDTP do temperatury 120 °C – wynosi 0,06. MoDTC w atmosferze beztlenowej jest mało efektywny w zmniejszaniu tarcia, współczynnik wynosił wtedy 0,14. MoDTP posiada lepsze właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe niż MoDTC, ale obie pochodne molibdenowe są lepsze w tych właściwościach od ZDTP [305].

Wszystkie DTF–Mo są modyfikatorami tarcia, tzn. 2–2,5 razy obniżają oraz stabilizują współczynniki tarcia [306]. W zależności od bazy olejowej najbardziej efektywne są MoDTP z rodnikami oktylofenolowymi w oleju głębokorafinowanym, a z rodnikami butylowymi w oleju wazelinowym. W działaniu przeciwzużyciowym najbardziej efektywne są ditiiofosforany i ditiokarbaminiany zawierające maksymalną ilość atomów siarki w cząsteczce. Przy tej samej zawartości metalu współczynniki tarcia były mniejsze dla dodatków molibdenowych niż cynkowych.

Dialkilo- i diarylo-ditiiofosforany molibdenu w olejach mineralnych wykazują działanie przeciwpittingowe [306].

W pracy [292] badany był wpływ ditiokarbaminianu molibdenu (MoDTC) na tarcie i zużycie między aluminium a stalą. Gdy stosowany był olej bez dodatków, obserwowane było duże zużycie adhezyjne stopów aluminium powodowane przez przenoszenie aluminium na stal. MoDTC zapobiegał zużyciu adhezyjnemu stopów aluminium przez tworzenie filmu powierzchniowego przy dużych prędkościach ślizgania. Warstwa powierzchniowa zawierała mieszaninę trójtlenku molibdenu i disulfidu molibdenu. Warstwa powierzchniowa zmniejszała zużycie stopów aluminium, ale wzrastało zużycie stali. Korozyjne zużycie stali było prawdopodobnie wywoływane przez siarkę pochodzącą z MoDTC.

W tarcu o dużym udziale ślizgania występują niższe współczynniki tarcia niż w warunkach o dużym udziale toczenia [304]. Zmniejszenie tarcia przez MoDTC w warunkach tarcia ślizgowego jest bardziej efektywne przy dużej prędkości [292]. Przedstawiono hipotezę, że rozkład MoDTC do MoS₂ ma miejsce jedynie w styku nierówność–nierówność, gdzie skoki temperatury i lokalne ciśnienia są najwyższe.

Większość prac poświęconych MoDTC jako modyfikatorowi tarcia dotyczyło jego zachowania się w kompletnych olejach. Wiele badań sugerowało, że znacząca redukcja tarcia może być jedynie obserwowana, gdy dodatek molibdenowy jest używany w mieszaninie z ditiiofosforanami cynku [304] lub

innymi substancjami zawierającymi siarkę. W tarcia zachodzi częściowa wymiana ligandów między MoDTC a ZnDTP i ma to wpływ na reaktywność. Szybkość usuwania MoS₂ z powierzchni ma także wpływ na zdolność redukcji tarcia i niektóre badania sugerują, że wprowadzenie dodatków przeciwzużyciowych do oleju zmniejsza to usuwanie i przez to chroni obniżając tarcie warstwę powierzchniową MoS₂ [304].

Chociaż MoS₂ z MoDTC posiada zdolność obniżania tarcia w warunkach granicznych i jest to najszerzej akceptowana przyczyna obserwowanego obniżania tarcia przez dodatki tiomolibdenowe, ostatnie prace pokazały także, że rozpuszczalne dodatki molibdenowe mogą powodować wygładzanie powierzchni tarcia. To wygładzenie może sprzyjać obniżeniu tarcia, promując tworzenie niskotarciowych warstw hydrodynamicznych lub elastohydrodynamicznych zamiast smarowania granicznego.

W pracy [311] w warunkach posuwisto-zwrotnego tarcia ślizgowego badany był wpływ środowiska na właściwości warstw powierzchniowych tworzonych przez ditiokarbaminian molibdenu (MoDTC). W powietrzu i w tlenie na powierzchniach trących tworzył się MoS₂, natomiast związki molibdenu na stopniu utlenienia niższym niż MoS₂ były otrzymywane w środowisku azotu i argonu. Warstwa powierzchniowa składająca się z MoS₂ była efektywna w redukcji tarcia i zużycia, podczas gdy związki molibdenu powstające w azocie i argonie nie miały właściwości przeciwzużyciowych i zdolności do redukcji tarcia. Niezbędnym warunkiem tworzenia warstwy powierzchniowej zawierającej MoS₂ jest, aby środowisko tarcia zawierało tlen powyżej pewnego poziomu. W warunkach stosowanego testu to graniczne stężenie tlenu wynosiło 6,5 % obj.

Praca Grahama [313] miała trzy główne cele. Pierwszym było zbadanie zdolności zmniejszenia tarcia przez MoDTC przy braku innych dodatków. Drugim celem było w miarę szczegółowe zbadanie wpływu warunków testu, takich jak: stężenie dodatku, temperatura, konfiguracja ślizgania i grubość warstwy smarowej, na tarcie. Trzecim było zastosowanie powierzchniowej analizy Ramana i AFM do wykrywania MoS₂ na powierzchniach trących i badanie budowy warstw obniżających tarcie. Autorzy stwierdzili, że:

- zastosowanie MoDTC powodowało szybkie przejście do niskich wartości współczynnika tarcia, wystąpienie tego przejścia i poziom redukcji tarcia zależał od typu MoDTC, jego stężenia, temperatury i charakterystyk tribologicznych układu takich, jak rodzaj styku, obciążenie, nierówności powierzchni, typ oleju bazowego itd.;

- MoDTC były najbardziej efektywne w redukcji tarcia przy połączeniu wysokiego stężenia dodatku i wysokiej temperatury;

- MoS₂ tworzył się i tarcie było obniżane jedynie, gdy zachodził bezpośredni styk ciało stałe–ciało stałe, tzn. w rzeczywistych warunkach smarowania granicznego. W warunkach mieszanych ślizgowo-tocznych redukcja tarcia przez MoDTC była mniejsza niż przy czystym ślizganiu. Powstające wówczas

mikroelastohydrodynamiczne filmy smarowe zapobiegały bezpośredniemu kontaktowi ciało stałe – ciało stałe.

W praktyce ważne jest, aby dodatek modyfikujący tarcie działał przez cały okres pracy oleju. Dodatki modyfikujące tarcie są efektywne w świeżym oleju, jednakże podczas pracy ulegają one stopniowej degradacji, przez co olej stopniowo traci swoją zdolność obniżania tarcia. Rozpuszczalne dodatki molibdenowe mogą tworzyć MoS_2 i redukować tarcie bez obecności w układzie innych dodatków. Dodatki molibdenowe wykazują także działanie antyutleniające i mogą w ten sposób się zużywać. W wyniku rozkładu zdolność redukcji tarcia początkowo wysoka gwałtownie spada, gdy stężenie MoDTC jest zmniejszone do poniżej ok. 130 ppm Mo. Szybkość zużywania MoDTC może być zredukowana przez wprowadzenie dodatkowego antyutleniacza. W olejach silnikowych podstawowym antyutleniaczem jest ZnDTP, który chroni MoDTC przed rozkładem w wyniku utleniania.

Zachowanie się MoDTC można tłumaczyć w aspekcie dwu konkurujących tribochemicznych reakcji prowadzących albo do MoS_2 albo do MoO_3 . Konkurowanie tych dwu ścieżek reakcyjnych na powierzchni metalu istotnie wpływa na właściwości tarciove mieszaniny. W testach, w których na powierzchni była obecna duża ilość MoO_3 , środek smarowy wykazywał mniejszą zdolność do zmniejszania tarcia.

W pracy [317] badane były właściwości dwuditifosforanów molibdenu w olejach bazowym i silnikowym. Badania prowadzone były na aparacie SRV w warunkach styku punktowego i liniowego na próbkach wykonanych ze stali En-31 i styku powierzchniowego przy zastosowaniu elementów wykonanych z materiałów, z których wykonywane są pierścienie tłokowe i cylinder silnika spaliniowego. Wyniki tych badań wykazały, że:

- użycie dodatków MoDTP w oleju bazowym obniża tarcie i zużycie w warunkach posuwisto-zwrotnego tarcia ślizgowego, maksymalna redukcja tarcia wynosiła 70% i zużycia 90%;
- długości okresów indukcji, przejściowego i stanu ustalonego zmieniały się zależnie od typu dodatku i rodzaju oleju; jeden z badanych ditiofosforanów wykazywał efekt synergistyczny z dodatkami oleju silnikowego;
- dodatki MoDTP okazały się czułe na szybkość ścinania; obserwowany był wzrost tarcia ze wzrostem szybkości ścinania w oleju bazowym, natomiast w oleju silnikowym była obserwowana odwrotna tendencja;
- podatność na ścinanie zależała od typu MoDTP, rodzaju styku, nacisków i oddziaływania MoDTP z innymi dodatkami obecnymi w oleju;
- zastosowanie dodatków MoDTP zmniejszało zużycie zarówno podczas docierania, jak i normalnej pracy w olejach bazowym i silnikowym.

Wpływ materiałów, lepkości oleju i dodatków na tarcie i zacieranie na stanowisku modelującym układ krzywka–popychacz można podsumować [318].

Po pierwsze, redukcja tarcia oraz zapobieganie zacieraniu zależały od wzajemnego doboru materiałów, z których zostały wykonane krzywka

i popychacz. Gdy popychacz był wykonany z twardego metalu lub materiału ceramicznego (azotek krzemu), to uzyskiwano lepsze rezultaty niż w przypadku hartowanej stali. Krzywka była wykonana z twardej stali S48C.

Po drugie, gdy lepkość oleju zmniejszała się, tarcie wzrastało lub spadało zależnie od dodatku, a odporność na zacieranie zawsze spadała. Dodatki organomolibdenowe MoDTP i MoDTC obniżały tarcie, a dialkilditiofosforany cynku zapobiegały zacieraniu. W przypadku mieszaniny dodatków ZnDTP z rodnikami pierwszorzędowymi zmieszane z MoDTP dawały gorszą w odporność na zacieranie od ditiofosforanów zawierających rodniki drugorzędowe. Mieszanina MoDTC i pierwszorzędowych ZnDTP poprawiała smarowanie oceniane zarówno na postawie tarcia, jak i przeciwdziałania zacieraniu.

Nafteniany molibdenu otrzymane z *bis*-acetyloacetonianu molibdenu i kwasów naftenowych w połączeniu z siarką elementarną lub związkami siarki wykazują dobre właściwości przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe. Porównania właściwości tribologicznych związków tiooksomolibdenowych dokonał Mitchell [293], którego wnioski podano niżej.

1. Organiczne związki siarki niezawierające metalu wydają się być lepsze w zmniejszaniu tarcia i zużycia przy niskich obciążeniach i niskich temperaturach oleju, natomiast związki molibdenowe są lepsze przy wysokich obciążeniach i temperaturach. Ditiofosforany molibdenu, które zawierają pewne ilości DS, wykazują lepsze działanie przy niskich obciążeniach niż preparaty bez tych zanieczyszczeń.

2. MoDTC są lepsze od MoS₂ przy tym samym stężeniu molibdenu w zmniejszeniu zużycia i poprawie zdolności przenoszenia obciążeń, natomiast MoDTP są gorsze. W tych warunkach ditiofosforany częściowo rozkładają się z utworzeniem na powierzchni tarcia amorficznej, polimerowej warstwy organicznej. Przy wysokich obciążeniach taka warstwa polimerowa gorzej przylega do metalu niż MoS₂. W warunkach EP tworzy się MoS₂, a także siarczek żelaza. MoS₂ i związki rozpuszczalne mogą być użyte razem, w tym przypadku był obserwowany efekt synergistyczny [307]. Możliwe jest, że MoS₂ katalizuje tworzenie warstwy polimerowej.

3. Dodatki molibdenowe mają lepsze własności smarne od ZDTP, z wyjątkiem niskich obciążeń. Dodatki molibdenowe, a szczególnie ditiofosforany są znakomitymi antyutleniaczami, lepszymi niż ditiofosforany cynku.

4. Przy niskich stężeniach MoDTC są lepsze przeciwzużyciowo niż MoDTP, a przy wysokich stężeniach jest odwrotnie. Ta różnica może być powodowana powstawaniem organicznych związków azotu podczas rozkładu MoDTC.

5. Dla ditiokarbaminianów typu Mo₂S₄ obserwuje się najlepsze właściwości przeciwzużyciowe, co jest prawdopodobnie spowodowane zwiększoną zawartością siarki. Natomiast ditiofosforany typu Mo₂O₂S₂ dają mniejszy współczynnik tarcia.

6. Związki Mo₂S₄(R₂DTC)₂ mają najlepsze własności smarne, gdy posiadają prosty łańcuch alkilowy. Są one także mniej stabilne termicznie i łatwiej tworzą

MoS₂ niż związki z rozgałęzionym alkilem [293]. Prostołańcuchowe Mo₂S₄(R₂DTC)₂ są lepszymi dodatkami EP niż związki rozgałęzione i lepszymi niż typu Mo₂S₂O₂(R₂DTC)₂.

Oba kompleksy molibdenu wykazywały znakomitą aktywność antyutleniającą i były znacznie lepsze w tym od ditiofosforanów cynku [308]. Związki molibdenu były gorsze w teście korozji na miedzi. Właściwości antyutleniające ditiofosforanów i ditiokarbaminianów molibdenu wzrastały ze wzrostem zawartości siarki w cząsteczce [306, 308, 309].

7. Estry kwasu molibdenowego i alifatycznych alkoholi są inhibitorami korozji i utleniania tak jak i związki molibdenu z kwasami glikolowym lub szczawiowym.

10.2.2.4. Mechanizmy działania ditiofosforanów i ditiokarbaminianów molibdenu w styku tarciovym

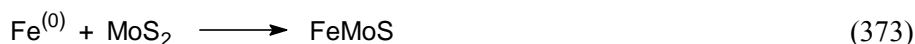
Yamamoto i Gondo [310] stwierdzili, że MoDTC tworzy na powierzchni tarcia warstwę składającą się głównie z MoS₂, MoDTP tworzy na powierzchni tarcia mniej związków molibdenu. W temperaturze 120 °C znajdują się tam głównie MoS₂ i FePO₄, a w temperaturze 200 °C MoS₂, MoO₃ i FePO₄. Warstwa powierzchniowa zawierająca MoS₂ była efektywna w zmniejszaniu tarcia. Współczynnik tarcia spada ze wzrostem stężenia MoS₂ w warstewce powierzchniowej. MoDTC ma wyższą zdolność tworzenia MoS₂ niż MoDTP.

Dialkiloditiokarbaminiany tiooksomolibdenu w procesie tarcia w atmosferze powietrza lub tlenu rozkładają się do MoS₂, który był wykrywany na powierzchni tarcia [311]. W atmosferze beztlenowej (azot, argon) MoS₂ nie tworzył się i współczynniki tarcia były wyższe niż w próbach w atmosferze powietrza lub tlenu.

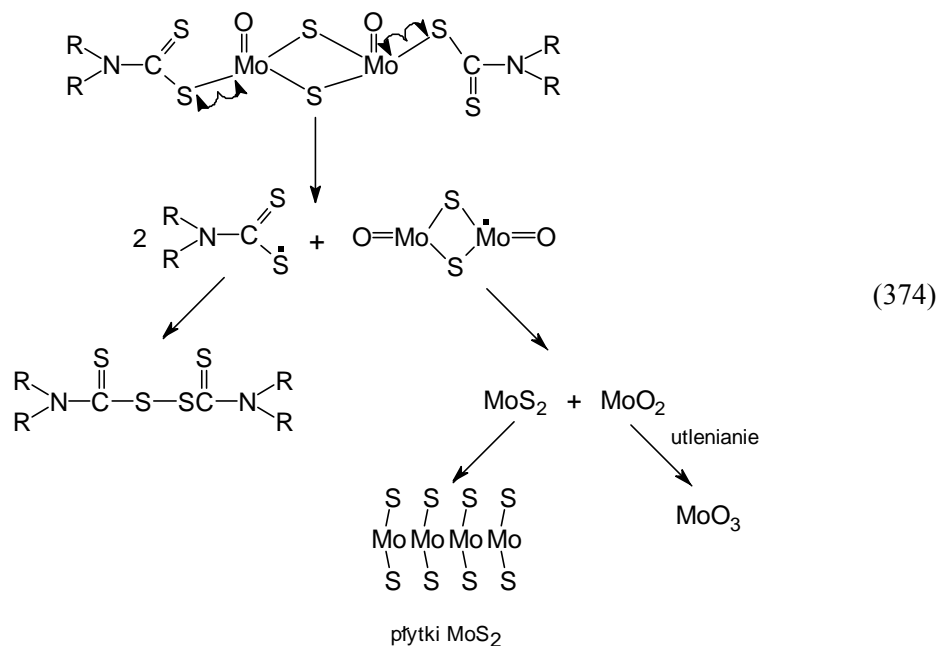
Badania Łaszchiego [312] wykazały, że typ warstw powierzchniowych utworzonych w tarcu przez MoDTP w dużym stopniu zależy od temperatury. Stwierdził on, że ze wzrostem temperatury efektywność działania przeciwzużyciowego MoDTP jest większa niż ZDTP (szczególnie zaznacza się to w wysokich temperaturach). Ze wzrostem temperatury zwiększa się zawartość siarki i molibdenu w warstwie granicznej. Uważa się także, że rozkład MoDTP jest autokatalityczny. Inicjują go obecność wody i kwasów organicznych. Woda zwiększa ruchliwość atomów siarki w wiązaniu P–S i w rezultacie wewnątrzcząsteczkowego przegrupowania atom siarki zastąpiony jest atomem tlenu. Podwyższenie temperatury i nacisków w węzle tarcia powoduje zwiększenie udziału siarki w warstwie powierzchniowej. Atomy siarki przedostają się na znaczną głębokość do metalicznego podłoża. Atomy fosforu i metalu tworzą przeważnie nietrwałe wiązania z powierzchnią tarcia. Efektywność MoDTP w warunkach wysokich nacisków objaśnia się możliwością tworzenia eutektyku Fe–O–S o przybliżonym wzorze FeS·FeO.

W procesie smarowania z udziałem MoDTC na powierzchni tarcia występują nanokryształy MoS_2 , są one odpowiedzialne za wysoką efektywność przeciwтарыową tego dodatku. MoS_2 powstaje w styku wierzchołków nierówności [313]. Współczynnik tarcia maleje ze wzrostem stężenia dodatku i obciążenia, jego obniżenie jest bardziej widoczne w tarcu ślizgowym niż tocznym. Wynika to z faktu tworzenia mikrowarstwy EHD w smarowaniu tocznym, która zapobiega suchemu stykowi wierzchołków nierówności, zmniejszając tym ilości powstającego MoS_2 . Warstwy otrzymane z MoDTC w teście imersyjnym i tarczyowym są podobne; przy niższych stężeniach dodatku składają się one na powierzchni z siarczanów, a pod powierzchnią z siarczanów i MoS_2 , przy wyższych stężeniach cała warstwa to MoS_2 [314].

Odpowiedzialny za niski współczynnik tarcia jest również MoS_2 , powstający w procesie tarcia MoDTP [315]. W warstwie granicznej występują też polifosforany cynkowo-żelazowe i siarczek żelaza, powstaje także FeMoS w reakcji:



W pierwszej fazie chemicznego procesu powstawania MoS_2 z MoDTC następuje przeniesienie elektronów wiązania Mo–S na siarkę i molibden, które prowadzi do utworzenia dwóch wolnych rodników ditiokarbaminowych i wolnego rodnika rdzenia nieorganicznego dodatku. Rodniki ditiokarbaminowe rekombinują do disulfidu tiuramu, a rodnik rdzenia rozkłada się do MoS_2 według sekwencji reakcji (374) [316].



Redukcja tarcia przez MoDTC jest związana ze ślizganiem między płytkami MoS₂, a nie wewnętrznym poślizgiem w kryształach [316]. Wysoce rozdrobnione płytki MoS₂ znajdowały się w matrycy warstwy. Smarowanie przeciwpróbki niepokrytej warstwą jest związane z ciągłym przenoszeniem na nią indywidualnych płytek MoS₂.

W praktyce już kilka procent zdyspergowanego MoS₂ w ciekłym środku smarowym wystarcza do efektywności smarowania na tym samym poziomie, co stały MoS₂. Z pracy wynikało, że:

1) warstwa tworzona w obecności MoDTC jest kompozytem zawierającym kilka procent silnie zdyspergowanego MoS₂ (w postaci płytek o grubości poniżej 10 nm), grubość warstwy wynosi kilkadziesiąt nanometrów;

2) płytki MoS₂ posiadały taką samą strukturę krystalograficzną i energię wiązania elektronów jak czysty MoS₂ (molibdenit);

3) ultraniskie tarcie obserwowane w obecności MoDTC jest związane z adhezją płytek MoS₂ na przeciwpróbkę tarciovą przez procesy przenoszenia zapewniające łatwe ślizganie między płytkami MoS₂.

10.2.3. Detergenty metaliczne

Współczesne oleje silnikowe, przekładniowe, przemysłowe i ciecze automatycznych przekładni zawierają detergenty o wzorach chemicznych od (157) do (162). Najczęściej używanymi detergentami są sulfoniany i fenolany.

Detergenty metaliczne tworzą w olejach smarowych odwrócone micelle, których głównym zadaniem, szczególnie detergentów z rezerwą alkaliczną, jest:

- zobojętnianie kwaśnych półproduktów utworzonych w czasie spalania paliwa, tym samym zmniejszenie korozyjnego zużycia powierzchni tarcia;
- zobojętnianie kwaśnych produktów utleniania środka smarowego;
- utrzymanie czystości powierzchni tarcia.

Poza wymienionymi właściwościami zobojętniającymi i myjącymi działają one również przeciwzużyciowo, antykorozyjnie i przeciwutleniająco.

10.2.3.1. Fizykochemiczne właściwości detergentów metalicznych

Zdolność detergentów metalicznych, stosowanych do stabilizowania w węglowodorach koloidalnej dyspersji nieorganicznej zasady (węglany i wodorotlenki metali), do utrzymania w czystości powierzchni tarcia i neutralizacji kwaśnych produktów powstających w procesach tarcia zależy od ich właściwości fizykochemicznych. Zdolności myjące detergentów metalicznych zależą od ich właściwości powierzchniowych: napięcia powierzchniowego, krytycznego stężenia micelnego, zdolności roztwarzania (solubilizacji). Pomędzy wszystkimi typami detergentów metalicznych występują w roztworach węglowodorowych bardzo słabe oddziaływania. W ich wyniku tworzą one

micelarne agregaty cząsteczek o zróżnicowanej w nich liczbie cząsteczek, których wielkość zależy od długości i struktury grupy hydrofobowej w cząsteczce detergentu, rodzaju kationu metalu i polarności rozpuszczalnika węglowodorowego. Micele tworzone w cieczach niepolarnych są generalnie mniejsze niż tworzone w cieczach polarnych; liczba agregacji zawarta jest zwykle w przedziale 4÷30 cząsteczek. Na przykład dla dinonylnaftalenowych sulfonianów sodu, magnezu, wapnia i baru w rozpuszczalnikach węglowodorowych liczba cząsteczek w agregacie zawarta jest pomiędzy 10÷15 i jest dwa razy większa niż dla nonylofenolanów wymienionych metali. Silniejsze oddziaływania pomiędzy polarnymi grupami salicylanów metali promują ich agregację w organicznych rozpuszczalnikach w znacznie większe skupiska, ich odwrócone micide zawierają od 15 do 30 cząsteczek.

Micide powstają w wyniku oddziaływań dipol–dipol pomiędzy polarnymi grupami detergentów. Jednak łańcuchy hydrofobowe detergentu oddziałują pomiędzy sobą i z cząsteczkami węglowodorów rozpuszczalnika, stąd stopień ich agregacji jest mniejszy niż w wodzie.

Siła agregacji detergentów wzrasta z oddziaływaniem dipol–dipol pomiędzy polarnymi końcami amfifilowych cząsteczek. Moment dipolowy i polaryzowalność cząsteczek organicznych w agregatach wpływają na wielkość agregatu. Niski moment dipolowy większych cząsteczek ogranicza wzrost rozmiarów agregatu w roztworach.

Ostre przejście monomer \leftrightarrow micide obserwowane w roztworach wodnych środków powierzchniowo czynnych przy micelarnym stężeniu krytycznym nie występuje w roztworach węglowodorów. W roztworach tych proces agregacji narasta stopniowo ze wzrostem stężenia detergentu.

Wielkość agregatów rośnie umiarkowanie ze wzrostem stężenia sulfonianu, a maleje ze wzrostem temperatury. Wydłużenie łańcuchów węglowodorów zmniejsza wielkość agregatów, zwiększenie polarności rozpuszczalnika działa podobnie; wyjątek stanowi kwas heksanokarboksylowy, w którym rozmiary agregatów są większe niż w niepolarnym węglowodorze. Prawdopodobnie micide w obecności kwasu mają łańcuchy węglowodorowe wewnątrz podobnie jak w wodzie, nie tworzą się zatem micide odwrócone.

Znacznie mniejszy wpływ na wielkość agregacji mają czynniki sferyczne grupy węglowodorowej detergentu. W miceli detergentu dodecylosulfonianu wapniowego ruchliwość wewnętrznej części miceli jest ograniczona w zakresie podobnym jak w ciele stałym. Ruchliwość części zewnętrznej miceli staje się większa ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego i ilości pierścieni aromatycznych, które są częścią jądra miceli.

W organicznych rozpuszczalnikach niepolarnych micide mają centralny rdzeń polarny, zwykle związany razem z pewną ilością wody. Stosunek cząsteczek wody do polarnych cząsteczek jest często poniżej jedności. Współoddziaływanie polarnych grup pomiędzy sobą, szczególnie w obecności cząsteczek wody, promuje tworzenie miceli. Woda w odwróconych micelach sulfonianów jest

związana z nimi wiązaniami wodorowymi. Ilość wody potrzebna do utworzenia minimalnej liczby mostków wodorowych, wystarczających do podtrzymania wzrostu agregatu, jest znacznie poniżej wykrywalności wody w organicznym rozpuszczalniku. Ilości roztworzonej (rozpuszczonej) wody w oleju w obecności sulfonianów zależą, w początkowym etapie rozpuszczania, od działania cząsteczek wody na kation metalu (oddziaływanie jon–dipol). Dalszy proces rozpuszczania zachodzi w wyniku tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy związaną wodą w stadium początkowym a następnymi cząsteczkami wody. Dla małej rozpuszczonej zawartości wody stabilność miceli wzrasta znacznie, przy jednoczesnym zmniejszeniu krytycznego stężenia micelnego. Duże ilości roztworzonej wody obniżają stabilność miceli.

Stechiometria układu kwas–zasada w rozpuszczalnikach niewodnych jest bardziej złożona niż w przypadku roztworów wodnych. Silne zasady azotowe mogą łączyć się z kilkoma cząsteczkami słabych kwasów karboksylowych w rozpuszczalnikach o niskiej polarności. Przez analogię silne kwasy mogą łączyć się z kilkoma cząsteczkami słabych organicznych zasad. Micele silnych kwasów mogą rozpuszczać więcej cząsteczek zasady niż słabe kwasy.

Obecność w roztworach węglowodorowych innego związku, np. dodatku lub zanieczyszczeń, zmienia równowagę agregacji często w bardzo silnym stopniu. Jak już wspomniano, woda ma bardzo silny wpływ na agregację detergentów w węglowodorach. Na solubilizację odwróconych miceli detergentów ma wpływ adsorpcja innych składników roztworu na powierzchniach miceli [319]. Współoddziaływanie między micelami i zaadsorbowanymi na niej rozpuszczonymi związkami nie jest identyczne do zjawiska adsorpcji na ciałach stałych. Duża ilość kwasu octowego zmienia kwasowość wnętrza miceli, a tym samym właściwości kwasowo-zasadowe miceli.

Odwrócone micide detergentów rozpuszczalnych w olejach mineralnych roztwarzają różne grupy polarne w wyniku ich przyłączenia do tworzących jądro miceli jonów lub polarnych grup. W olejach silnikowych detergenty i depresatory roztwarzają albo deaktywują związki polarne, takie jak: woda, kwasy organiczne i prekursorzy szlamów. Roztworzona w oleju przez odwrócone micide woda roztwarza następnie sole nieorganiczne, które nie są w ogóle rozpuszczalne w olejach. Zjawisko to nazwane jest wtórnym roztwarzaniem.

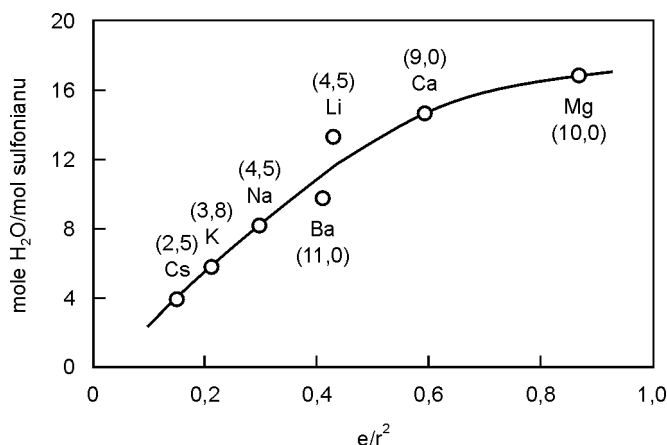
Jak już powiedziano, głównym celem detergentowej rezerwy alkalicznej jest zubożenie i deaktywacja kwasów powstałych podczas pracy silnika i obecnych w oleju silnikowym. Kwasy: siarkawy i siarkowy, azotawy i azotowy, chlorowódór i bromowódór są zubożane przez węglany i wodorotlenki miceli detergentu, natomiast kwasy organiczne powstałe z utleniania bazy olejowej są częściowo zubożane, a częściowo roztwarzane wewnątrz miceli. Stąd oleje o liczbie zasadowej bliskiej zeru deaktywują korozyjne kwasy organiczne na zasadzie tworzenia wspólnej miceli [320].

Kwasy organiczne rozpuszczone w olejach mineralnych tworzą równowagowe układy monomer–dimer o różnej zdolności roztwarzania w obecności

detergentów. Tworzenie miceli kwasów organicznych z detergentami tłumaczy działanie antykorozyjne detergentów.

Nieorganiczny rdzeń detergentów z rezerwą alkaliczną składa się głównie z węglanu i w małych ilościach z wodorotlenku wapnia. Wodorotlenek wapnia jest silniejszą zasadą. Stąd początkowo duża szybkość zobojętniania kwasu organicznego (kwas heksanowy) przypisywana jest ich reakcji z wodorotlenkiem wapnia [321]. Przypuszcza się też, że wodorotlenek wapnia występuje na zewnątrz nieorganicznego rdzenia miceli. Powstała w wyniku zobojętnienia kwasu sól wapniowa, nierozpuszczalna w badanym roztworze (heptan), jest roztwarzana przez sulfonian, który prawdopodobnie stabilizuje micelle karboksylanu wapnia. Stosunek molowy karboksylanu do sulfonianu jest duży i wynosi ponad 5 : 1. Część niezobojętnionego kwasu organicznego jest roztwarzana w węglowodorze, nawet gdy występuje jeszcze rezerwa alkaliczna; również po całkowitym jej zobojętnieniu agregaty sulfonian–karboksylan roztwarzają nadal kwasy organiczne.

Wpływ kationu sulfonianu dinonylnaftalenu na ilość roztworzonej wody przedstawiony jest na rys. 136.



Rys. 136. Wpływ kationu sulfonianu na roztwarzanie wody; w nawiasie – liczba hydratacji kationu, e – ładunek jonu, r – odległość jon–dipol [322]

W nawiasach podane są wartości (liczby) hydratacji kationu, na osi odciętych odłożone są wartości energii współdziałania jon–dipol. Im mniejszy promień kationu, tym większy ładunek kationu i większa ilość roztworzonej wody. Ilość roztworzonej wody jest wprost proporcjonalna do liczby agregacji, czyli do wielkości miceli. Ilość roztworzonej wody nie zależy od temperatury dla zakresu temperatur 10–90 °C. Nieorganiczne sole są również roztwarzane przez micelle zawierające detergent i wodę, występuje wtedy nieznaczne obniżenie roztwarzania wody. Kwasy organiczne (octowy i oleinowy) tworzą odwrócone micelle z sulfonianami, współdziałując z kationem metalu.

10.2.3.2. Właściwości tribologiczne

Detergenty z dużą rezerwą zasadową zawierające wewnątrz miceli nano-cząstki o średnicy $6 \div 8$ nm, przeważnie węglanu wapnia, nazywane są micelami z twardym rdzeniem; w porównaniu do obojętnych lub z małą rezerwą zasadową zwanych micelami z miękkim rdzeniem wykazują lepsze właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe oraz bardziej obniżają opory tarcia. Zmniejszenie zużycia powierzchni tarcia przez zasadowe detergenty metaliczne tłumaczy się zmniejszeniem zużycia korozyjnego [323], reakcją węglanów i wodorotlenków metalu rezerwy alkalicznej z tlenkami powierzchni tarcia [324–327] oraz tworzeniem warstwy nieorganicznego węglanu wapnia na powierzchni tarcia, który pod wpływem wysokich nacisków przechodzi do krystalicznego kalcytu [328].

W zapobieganiu zespawaniu styku tarciovego zasadowy fenolan wapnia był lepszy od zasadowego sulfonianu wapnia [329, 330].

Efektywność EP olejów z sulfonianami z rezerwą alkaliczną do obróbki metali zależy od ich reaktywności z tlenkami żelaza [325, 326]. Efektywność działania EP również zależy od stosunku ilości metalu do sulfonianu w cząsteczce dodatku (istnieje pewna minimalna wartość, przy której właściwości EP są największe), rozmiarów cząsteczek dodatku (im większe, tym lepsze właściwości). Największą reaktywność z tlenkami żelaza, a tym samym najlepsze właściwości EP wykazuje zasadowy sulfonian sodowy i maleje ona w szeregu [327]: $\text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Li}$, Mg. Na właściwości EP wpływa również rodzaj stali użytej w badaniach tarciovych.

Detergenty metaliczne z wysoką rezerwą alkaliczną: sulfoniany, salicylany i fenolany zawierające borany wapnia jako rezerwę alkaliczną [331] wykazują lepsze właściwości przeciwzużyciowe, wyższą: stabilność hydrolityczną, termiczną, na utlenianie, szybkość neutralizacji kwasów mrówkowego, siarkowego i siarkawego w porównaniu z konwencjonalnymi detergentami zawierającymi rezerwę alkaliczną w postaci węglanu wapnia.

Detergenty z wysoką rezerwą zasadową (fenolany i salicylany) obniżają współczynnik tarcia w porównaniu z niskozasadowymi. Powstaje grubsza warstwa na metalu zawierająca pierwiastki z dodatków środka smarowego (głównie tlen i siarka). Wzrost temperatury oleju prowadzi do pogrubienia tej warstwy. Im większa grubość tej warstwy, tym niższy współczynnik tarcia. Znaczny wpływ na efektywność przeciwzatarciową dodatków detergentowych ma skład oleju bazowego [332].

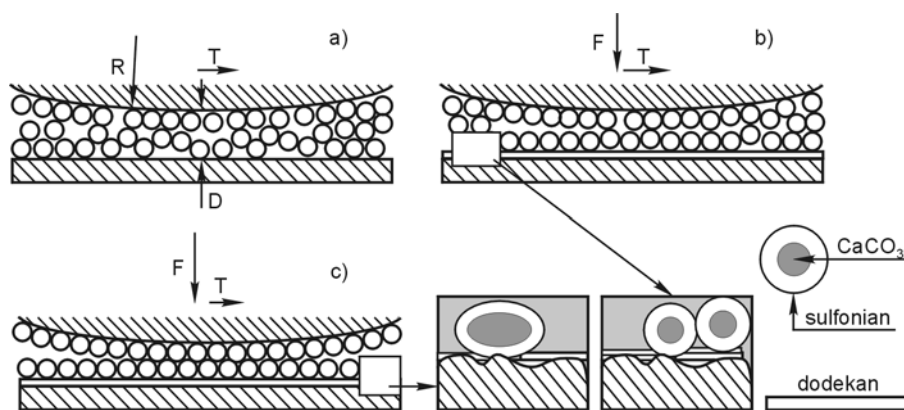
Sulfoniany wapnia z wysoką rezerwą alkaliczną w specyficznych warunkach tarcia granicznego (prędkość ślizgania 3,0 m/sek i ciśnienie kontaktu 10^8 Pa) wykazują tendencję do tworzenia lepkiej warstwy pomiędzy powierzchniami styku tarciovego [328]. Gęstość tej warstwy rośnie ze wzrostem nacisków. Warstwa ta obniża znacznie tarcie. Stosunek Ca/S w tej warstwie wynosi 5 : 4 i jest większy niż w cząsteczce dodatku (4 : 1). Micele dodatku w warstwie

wykazują większą polidispersję niż w oleju smarowym. W warstwie obecne są dodatkowo produkty zużycia i pewne skupiska krystaliczne. Zaobserwowano wpływ wody obecnej w odwróconej miceli w oleju na tworzenie warstwy depozytywnej. Obecność wody umożliwia zbliżenie się do siebie miceli na powierzchni tarcia, ponieważ woda przyciąga inne micelle, co prowadzi do wzrostu grubości warstwy granicznej.

Detergenty o wysokiej liczbie zasadowej wykazują działanie antyutleniające w olejach silnikowych [333]. Pewne działanie antyutleniające występuje w przypadku utleniania katalitycznego. Fenolany i salicylany są efektywnymi antyutleniaczami, niezależnie od obecności czy nieobecności miedzi jako katalizatora. Detergenty z wysoką rezerwą alkaliczną są bardziej efektywnymi antyutleniaczami od detergentów o niskiej liczbie zasadowej.

Mechanizmy działania przeciwzużyciowego i antyutleniającego detergentów są niewyjaśnione. W warunkach tarcia granicznego działanie mechaniczne i ciepłe powoduje rozkład miceli węglanu i alkilobenzenosulfonianu wapnia, z odłożeniem się na powierzchni tarcia warstwy przeciwzużyciowej. Struktura miceli węglanu i sulfonianu wapnia jest trwała do temperatury 345 °C [334]. W wyższych temperaturach następuje ich rozkład, powstają wtedy tlenek i siarczan wapnia. W temperaturze 900 °C następuje całkowity rozkład łańcucha organicznego alkilobenzenosulfonianu wapnia. W realnych warunkach tarcia granicznego powstaje krystaliczny węgiel wapnia [328].

Badania warstwy koloidalnej zasadowego sulfonianu wapnia na aparacie sił powierzchniowych (SFA) [335] wykazały, że powyżej pewnego ciśnienia krytycznego (10^6 Pa) warstwa koloidalna nie płynie, tworzy się zwarta warstwa na płaskiej powierzchni ślizgania z wyciskaniem cząstek środka smarowego (rys. 137).

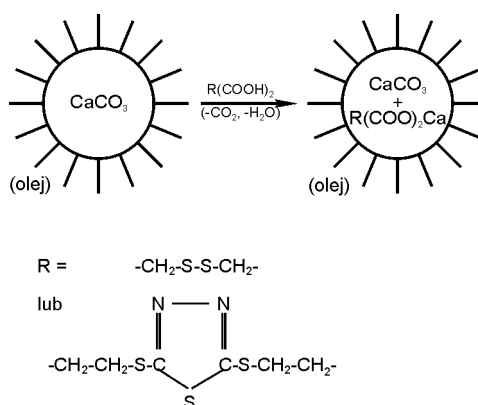


Rys. 137. Zmiana uporządkowania warstwy sulfonianu wapnia o wysokiej rezerwie alkalicznej w zależności od ciśnienia w styku tarciovym: a) $< 10^6$ Pa, b) $> 10^6$ Pa, c) $> 2 \times 10^8$ Pa [334]

Przy niskim ciśnieniu (10^5 – 10^6 Pa) odległość pomiędzy powierzchnią kuli i płaską płaszczyzną jest stała – D (a). Wtedy roztwór koloidu przepływa ciągle pomiędzy powierzchniami styku. Przy ciśnieniu powyżej 10^6 Pa (b) warstwa koloidalna jest zwarta i ślizganie zachodzi pomiędzy płaską płaszczyzną i zwartą warstwą zaadsorbowanego koloidu. Przy jeszcze wyższych ciśnieniach, powyżej 2×10^8 Pa, środek smarowy (dodekan) zestala się, powierzchnia styku i warstwa koloidu ulegają odkształceniu sprężystemu. Siły ścinające występujące wówczas we wspólnie zestalonej (koloid–dodekan) warstwie są wprost proporcjonalne do przyłożonego nacisku.

Palermo i współpracownicy [336] badali warstwę graniczną utworzoną na metalicznej powierzchni tarcia w smarowaniu olejem mineralnym zawierającym zasadowy sulfonian wapnia. Adsorpcja dodatku przebiega na powierzchni stali z utworzeniem na niej warstwy węglanu wapnia, na której adsorbują się pionowo zorientowane cząsteczki alkilobenzenosulfonianu wapnia. W czasie tarcia cząsteczki sulfonianu są usuwane poza strefę tarcia. Zaadsorbowana na powierzchni tarcia warstwa węglanu wapnia narasta w wyniku aglomeracji i krystalizacji węglanu wapnia.

Ze względu na umiarkowane właściwości przeciwzużyciowe zaadsorbowanych sulfonianów wapnia nie można ich używać jako dodatków EP do olejów przekładniowych. Poprawę właściwości EP uzyskuje się przez wykorzystanie efektu synergistycznego zasadowego sulfonianu wapnia i siarkowanych olefin. W celu uzyskania dobrych właściwości EP zmodyfikowano cząsteczki węglanu wapnia w zasadowym sulfonacie wapnia [337] przez częściowe zobojętnienie kwasami karboksylowymi, zawierającymi w swojej cząsteczce heteroatomy siarki i azotu, węglanu wapnia koloidalnego zasadowego sulfonianu, przedstawiane schematycznie na rys. 138.



Rys. 138. Częściowo zobojętniony kwasami karboksylowymi koloidalny węglan wapnia w miceli detergentu [336]

Wyniki badań na aparacie czterokulowym zmodyfikowanego zasadowego sulfonianu wapnia potwierdzają poprawę właściwości EP. Obciążenie zespawania i wskaźnik zużycia pod obciążeniem są zależne wprost proporcjonalnie od stosunku całkowitej ilości zmodyfikowanego węgla wapnia do ilości alkilobenzenosulfonianu wapnia. Nie zauważono poprawy właściwości AW.

10.2.4. Inne dodatki metaloorganiczne

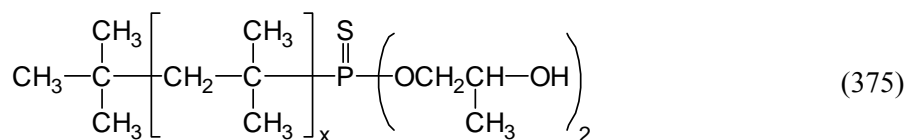
Z innych związków metaloorganicznych stosowanych jako dodatki uszlachetniające środki smarowe zastosowanie mają kompleksy cyny. Ich działanie antyutleniające, przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe jest znane, jednak ich mechanizmy działania nie są w pełni wyjaśnione.

W pracach Kajdasa i współpracowników zaproponowano mechanizmy działania tribologicznego ferrocenów [338], kompleksów cyny z kwasami dikarboksyłowymi [339] i miedzi z 8-hydroksychinoliną [340].

Kompleksy cyny w pierwszym etapie adsorbują się fizycznie na stalowej powierzchni tarcia przez atom cyny. W drugim etapie zachodzi chemisorpcja (redukcja Sn^{4+} do Sn^{2+}), warstwa graniczna zawiera bimetaliczny układ (Sn^{2+} i Fe^{2+}) połączony z organicznym składnikiem kompleksu. W następnym etapie zachodzi rozkład obu kompleksów do cyny metalicznej (która w otaczającym ją środowisku ulega powierzchniowemu utlenieniu) i organicznego polimeru – produktów, które obniżają zużycie powierzchni tarcia.

10.3. DYSPERGATORY; ZASTOSOWANIE I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

Typowe dyspergatory są cząsteczkami z polarną grupą funkcyjną i długim łańcuchem węglowodorowym. Grupy polarne zawierają atomy tlenu lub azotu, czasem fosforu; nie zawierają jonów metali. Taka budowa umożliwia cząsteczkom dyspergatora adsorbowanie się na cząstkach sadzy, zapobiegając ich aglomeracji i tworzeniu żywic i szlamów. Imidy kwasu bursztynowego z długim podstawnikiem węglowodorowym (PIBS) są najczęściej stosowanymi bezpopiołowymi dyspergatorami; przedstawiane są wzorami (214) i (215). Wzór (216) przedstawia stosowane również jako dyspergatory zasady Mannicha, zaś wzór (217) – monoester kwasu alkilobursztynowego i pentaerytrytu. Znane są też dyspergatory tiofosfonowe o następującej budowie cząsteczki:



W oleju silnikowym tworzą się szlamy, które są skomplikowaną mieszaniną produktów powstających ze spalania paliwa, wody, węgla (sadzy) i produktów utleniania oleju silnikowego (żywic), które aglomerują i stają się nierozpuszczalne w oleju. Podobnie powstają szlamy w cieczach automatycznej transmisji. Zadaniem dyspergatorów jest przeciwdziałanie powstawaniu szlamów wytrącających się z oleju. Częsteczki imidu poliizobutylenowego kwasu bursztynowego to dyspergatory osadów powstających w czasie eksploatacji oleju w silniku; adsorbują się one na cząstkach tych osadów, zapobiegając odkładaniu się ich na powierzchniach silnika.

Cząsteczki dyspergatora aglomerują w micela. Siłą powodującą tworzenie agregatów dyspergatorów są wiązania wodorowe pomiędzy grupami aminowymi lub hydroksylowymi, na które oddziałuje długość łańcucha alkilowego cząsteczki imidu kwasu alkilobursztynowego. Liczba agregacji *mono*-imidów jest ponad dwa razy większa niż w przypadku *bis*-imidu. Siły oddziaływania pomiędzy cząsteczkami dyspergatora tworzącymi micela są mniejsze niż w przypadku miceli detergentów metalicznych. Liczba agregacji miceli dyspergatorów nie przekracza 10. Dyspergatory bezpopiołowe nie tworzą sztywnych miceli, jakie powstają z udziałem detergentów metalicznych.

W przypadku *mono*-PIBS liczba agregacji jest dwa razy większa niż dla *bis*-PIBS, lecz właśnie *bis*-PIBS są bardziej przeciwzużyciowe niż *mono*-PIBS – im większa jest masa cząsteczkowa dodatku, tym mniejsze zużycie. Borowe pochodne monopodstawionych imidów kwasu poliizobutylenobursztynowego są bardzo dobrymi dodatkami AW; prawdopodobnie wynika to z możliwości tworzenia w warstwie granicznej mieszaniny tlenków boru i żelaza (z powierzchni tarcia).

Bardzo ważną właściwością dyspergatorów, podobnie jak detergentów, jest roztwarzanie (solubilizacja) polarnych cząsteczek obecnych w oleju (woda, kwasy organiczne), która polega na absorbowaniu ich wewnątrz miceli. Na ilość roztwarzanych związków ma wpływ ich stężenie w oleju, wielkość miceli (w tym długość łańcucha hydrofilowego), stężenie środka powierzchniowo czynnego w oleju, krytyczne stężenie micelarne oraz temperatura.

Ilości wody roztwarzanej w węglowodorach przez imidy kwasu alkilobursztynowego są mniejsze niż przez sulfoniany. W micelach imidów wewnętrzna wnęka jest mniejsza niż w micelach sulfonianów. Również mieszanina imidów i sulfonianów roztwarza mniej wody niż suma ilości roztwarzanych przez indywidualne dodatki, a ilości te maleją ze wzrostem

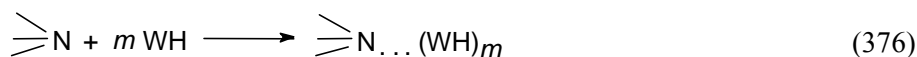
udziału imidu [341]. Występujące współdziałania pomiędzy tymi dodatkami zmniejszają ich możliwość współdziałania z wodą.

Imidy kwasu alkilobursztynowego są bardzo efektywne w deaktywacji kwasów organicznych i siarkowych. Nie wiadomo, czy rozтворzone kwasy tworzą z imidami micelarne roztwory, mikroemulsje, kompleksy utworzone z udziałem wiązań wodorowych czy też kompleks jonowo-asocjacyjny. Rozтворzone kwasy są mniej reaktywne od wolnych kwasów.

Tworzenie miceli przebiega dużo łatwiej w obecności związków polarnych, takich jak kwasy i woda [341]. Imidy kwasu alkilobursztynowego dezaktywują substancje kwaśne przez tworzenie par jonowych i wiązań wodorowych. Ten ostatni mechanizm występuje, kiedy ilość kwasu jest w znacznym nadmiarze w stosunku do liczby zasadowej imidu kwasu bursztynowego.

Dyspergatory imidowe są szeroko stosowane do przeciwdziałania tworzeniu się prekursorów osadów i osadów na powierzchni silnika w niskich temperaturach oraz występowaniu korozji. Zależnie od mocy kwasów są one rozтворzane według różnych mechanizmów. Słabe kwasy (WH) są rozтворzane dużo łatwiej i w większych ilościach niż kwasy silne (SH) odpowiednio według mechanizmów:

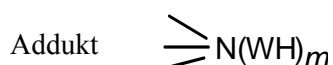
- dla słabego kwasu (WH)



gdzie:

$$m = 2 \div 6.$$

- dla silnego kwasu (SH)



jest mniej polarny niż połączenie soli $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NH}^+ \text{S}^-$

Działanie imidów z kwasami organicznymi najprawdopodobniej polega na tworzeniu kompleksów jonowo-asocjacyjnych.

Obszerne rozważania o roli i mechanizmie działania detergentów i dyspergatorów w olejach smarowych można znaleźć w książce Z. Pawlaka [342].

10.4. MECHANIZMY DZIAŁANIA I WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE CHLOROWCOORGANICZNYCH DODATKÓW USZLACHETNIAJĄCYCH DO OLEJÓW SMAROWYCH

Typowymi dodatkami chlorowymi są chlorowane parafiny o długości łańcucha od 10 do 30 atomów węgla i zawartości chloru w cząsteczce od 10 do 70%. Dodatki te były szeroko stosowane do końca lat osiemdziesiątych XX w. przez ok. 50 lat w obróbce metali, a nawet do olejów przekładniowych. Dodatki chlorowe mają właściwości podobne do dodatków siarkowo-fosforowych, tzn. są umiarkowane w działaniu przeciwzużyciowym i bardzo dobre przy wysokich naciskach, zapobiegają zacieraniu i zespawaniu powierzchni tarcia. Ponieważ organiczne związki chloru są korozyjne, dodatki te są stosowane w obecności dodatków antykorozyjnych, takich jak aminy i zasadowe sulfoniany.

Z powodu hydrolizy i łatwości rozkładu chlorku żelaza w wyższej temperaturze dodatki chlorowe nie powinny być stosowane w atmosferze zawierającej wodę i w temperaturach powyżej 350 °C.

Pod koniec lat osiemdziesiątych zaczęto ograniczać stosowanie chlorowanej parafiny ze względów ekologicznych. W roku 1985 stwierdzono, że krótkołańcuchowe (C₁₀₋₁₃) chlorowane parafiny o zawartości ok. 60% chloru są rakotwórcze. Ze względu na bardzo szkodliwe działanie chlorowanych bifenyli szczególnie po ich spaleniu do dioksyn i duże trudności z ustaleniem, z jakiego dodatku pochodzi chlor, zaczęto eliminować chlorowaną parafinę ze środków smarowych. Opierając się na informacji o wpływie chlorowanej parafiny na zdrowie ludzi i na środowisko oraz głębszych badaniach, Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska w 1993 r. wycofała restrykcje w stosunku do jej produkcji i stosowania. Chlorowane parafiny o liczbie atomów węgla > 13 w łańcuchu alifatycznym mogą być stosowane jako dodatek do uszlachetniania środków smarowych [343, 344]. Agencja poleciła jedynie ciągłe monitorowanie w środowisku wszystkich chlorowanych parafin i α -olefin.

Istnieją dowody doświadczalne, że dodatki chlorowcoorganiczne reagują w warunkach tarcia EHD i tarcia granicznego z powierzchnią tarcia i z węglowodorami bazy olejowej, a ich efektywność tribologiczna zależy od ilości węglowodorów aromatycznych w bazie olejowej [345]. Im wyższe jest stężenie węglowodorów aromatycznych, tym wyższy współczynnik tarcia kinetycznego i statycznego oraz tym niższe stężenie powierzchniowe związków chloru. Wyniki te sugerują, że duży wpływ na tworzenie reakcyjnej warstwy granicznej ma adsorpcja dodatku. Węglowodory aromatyczne obniżają adsorpcję chlorowcoorganicznego dodatku na powierzchni tarcia.

Działanie dodatków chlorowcoorganicznych opiera się głównie na tworzeniu silnie związanej z powierzchnią tarcia warstwy adsorpcyjnej i reakcyjnej. Przyjmuje się, że w wyniku rozkładu termicznego i hydrolitycznego cząsteczki powstaje chlor cząsteczkowy lub chlorowodór, reagujące z powierzchnią metalu,

np. żelaza, tworząc chlorki żelazawy i żelazowy [346]. Wzrost reaktywności chemicznej organicznych związków chloru powoduje wzrost ich efektywności przeciwzyciowej i przeciwzatarciowej. Na tę efektywność mają duży wpływ: struktura cząsteczki dodatku, miejsca podstawienia chlorem oraz energia wiązania C–Cl.

Chlorowane pochodne metanu, etanu i butanu badano na urządzeniu tarciovym trzpień – blok [347, 348, 349]; wykazują one (powyżej pewnego stężenia chloru w oleju parafinowym) ustalone obciążenie zacierania. Tworząca się podczas tarcia warstwa chlorku żelaza jest zlokalizowana w miejscach, gdzie znajdują się również znaczne ilości węgla. Obserwowany jest ciągły wzrost obciążenia zacierania ze wzrostem stężenia CCl_4 . Ilość tworzącej się warstwy reakcyjnej na powierzchni tarcia jest dużo większa, niż w przypadku innych pochodnych metanu. Pięciochloroetan i sześciochloroetan mają właściwości pośrednie; zachowują się jak pochodne metanu przy niskich stężeniach w oleju smarowym, natomiast przy wysokich stężeniach – jak czterochlorek węgla. Autorzy stwierdzili, że w temperaturze powyżej $127\text{ }^\circ\text{C}$ na powierzchni tarcia, ilość węgla, jak i stosunek jonów żelazawych do żelazowych maleją. W zakresie temperatur $247\text{--}347\text{ }^\circ\text{C}$ węgiel dyfunduje w głąb sieci żelaza. Autorzy sugerują, że zachodzi rozkład lub topnienie warstwy i/albo tworzenie węgliku żelaza, i te zjawiska są odpowiedzialne za właściwości przeciwzatarciowe dodatków. Właściwości przeciwzyciowe dodatków chlorowych są zależne od szybkości tworzenia i grubości powstającej warstwy protekcyjnej. Dla CHCl_3 i CHCl_2 obciążenie zespawania początkowo wzrasta ze wzrostem stężenia dodatku, ale potem pozostaje relatywnie stałe. Podobnie dla tych dodatków występuje wzrost grubości warstwy reakcyjnej w zależności od stężenia dodatku. Zespawanie powierzchni tarcia związane jest z pojawieniem się krytycznej temperatury lub krytycznej wartości PV. Małocząsteczkowe chlorowane węglowodory rozkładają się pod wpływem wysokiej temperatury, tworząc niejednorodną warstwę FeCl_2 zawierającą małe cząstki węgla (5 nm średnicy), ze wzrostem stężenia halogenków tworzą się węgliki żelaza Fe_3C . Warstwa chlorku żelazawego traci właściwości przeciwzatarciowe, kiedy temperatura powierzchni osiąga temperaturę jego topnienia. Przy temperaturach wyższych od temperatury topnienia FeCl_2 na powierzchni tworzy się węglik żelaza działający również przeciwzatarciowo.

Analiza powierzchni techniką XPS i UPS wykazała, że w temperaturze $27\text{ }^\circ\text{C}$ chloroalkany adsorbują się odwracalnie na powierzchni $\text{Fe}(111)$ [350]. Techniki analizy powierzchni LEED i AES używane były przez Jonesa [351] do badania oddziaływania czterochlorku węgla na powierzchnię $\text{Fe}(100)$. Według autora, czterochlorek węgla adsorbuje się dysocjacyjnie na powierzchni żelaza w temperaturze pokojowej. Podgrzanie do temperatury powyżej $247\text{ }^\circ\text{C}$ powoduje powstanie struktur takich samych jak w przypadku działania chlorem cząsteczkowym przy nasycaniu powierzchni w procesie adsorpcji w tych samych warunkach. Analiza AES wykazała, że stężenie węgla na powierzchni

bardzo maleje ze wzrostem temperatury w zakresie temperatur pomiędzy 171–221 °C, a następnie obserwuje się mniejszy spadek jego stężenia w zakresie temperatur 320–367 °C, wynikający z dyfuzji węgla do wewnątrz sieci metalicznej. Stężenie chloru, obserwowane za pomocą AES, zaczyna maleć ze wzrostem temperatury powyżej 247 °C, jednak nie następuje desorpcja nieorganicznych produktów chlorowych. Adsorpcja czterochlorku węgla na powierzchni Fe(110) przebiega wielowarstwowo w temperaturze –183 °C [352]. Desorpcja wielowarstwy rozpoczyna się w temperaturze –129 °C, a monowarstwy w temperaturze –116 °C. W temperaturze około –123 °C czterochlorek węgla zaczyna dysocjować na powierzchni Fe(110), a przy –73 °C następuje jego całkowity rozpad [352].

Podczas adsorpcji chloroformu na powierzchni Fe(100) w temperaturze –93 °C tworzy się wiązanie Fe–Cl [353]. Badanie chemisorpcji na powierzchni czystego glinu, między innymi halogenków alkilowych i węglowodorów podczas skrawania metalu, wykazało, że chemisorpcja zachodziła nie tylko podczas skrawania, ale również po tym procesie. Z rozważań kinetycznych wynika, że podwyższona aktywność chemiczna była głównie spowodowana nowo utworzoną powierzchnią glinu. Reaktywność z glinem dla poszczególnych badanych związków była następująca: halogenki alkilowe > alkohole > kwasy organiczne >> alkanany, alkeny.

Znane jest zastosowanie gazowego chloru i związków chlorowcoorganicznych jako gazowych środków smarowych.

10.5. MECHANIZMY DZIAŁANIA UKŁADÓW BINARNYCH I KOMPOZYCJI DODATKÓW USZLACHTNIAJĄCYCH

Oleje smarowe i smary plastyczne zawierają w swoim składzie kompozycje dodatków uszlachetniających. Dodatki występujące w tych kompozycjach mogą ulegać reakcjom tribochemicznym, zmienionym w porównaniu do reakcji tribochemicznych pojedynczych dodatków oraz wykazywać inne właściwości tribologiczne wynikające z odmiennego przebiegu reakcji tribochemicznych mieszaniny dodatków. Mechanizmy działania dodatków w układach binarnych i wieloskładnikowych są zatem bardziej złożone, można jednak wyraźnie wyróżnić trzy zasadnicze poziomy ich współdziałania:

- fizykochemiczne i chemiczne oddziaływania między tymi dodatkami w oleju;
- współzawodnictwo i współdziaływanie między nimi w procesie adsorpcji na powierzchni tarcia;
- zmiana procesów tworzenia warstwy granicznej.

Najczęściej badanymi parami dodatków są: myjąco-dyspersyjne, myjące – ZDTP, dyspergujące – ZDTP, ZDTP – MoDTC i MoDCT – MoDTP. ZDTP

w mniejszym lub większym stopniu współoddziałuje z prawie wszystkimi dodatkami występującymi w olejach silnikowych.

Wszystkie te współoddziaływania o różnych stopniach intensywności mają wpływ na przebieg reakcji tribochemicznych, w efekcie – na zachowanie tribologiczne środków smarowych zawierających dwa lub więcej dodatków uszlachetniających. Obserwuje się wzmocnienie lub osłabienie działania dodatku; są to odpowiednie efekty synergistyczne lub antagonistyczne. Efekt synergistyczny czasem jest obserwowany bez udziału wymienionych rodzajów współoddziaływań dodatków, wtedy gdy dodatki tego samego rodzaju i będące tymi samymi związkami chemicznymi różnią się między sobą np. wielkością lub budową cząsteczki. Przykładem takim może być mieszanina dialkyloditiofosforanów cynku różniących się rodzajem podstawnika alkilowego. Taka mieszanina, zawierająca ZDTP o różnych temperaturach rozkładu termicznego, reaguje w szerszym zakresie pracy oleju (temperatura, obciążenie itp.), stąd taka mieszanina jest bardziej efektywna w eksploatacji oleju. Nie występuje wtedy żadne fizykochemiczne czy też chemiczne współoddziaływanie, ale obserwuje się pewien rodzaj wzmocnienia działania dodatku (*graded response*) pozwalający np. obniżyć stężenie ZDTP w oleju.

Spośród stosowanych dodatków uszlachetniających występują pary dodatków wykazujące synergizm lub antagonizm w różnych olejach smarowych, co przedstawiono w tab. 14 [354].

Tabela 14

Rodzaj efektu wywoływanego układami binarnymi dodatków uszlachetniających

Układy binarne dodatków	Rodzaje efektu: antagonizm – synergizm +	Rodzaj oleju
antyutleniacz – antyutleniacz	+	turbinowy
EP/AW – EP/AW	–	przekładniowy
modyfikatory tarcia – EP	–	przekładniowy
inhibitory korozji – EP	–	przekładniowy
dyspergator – detergent	+	silnikowy
dyspergator – ZDTP	–/+	silnikowy
detergent – ZDTP	–	silnikowy

W tabeli 15 pokazano współoddziaływania różnych dodatków w układach binarnych i ich efektywność.

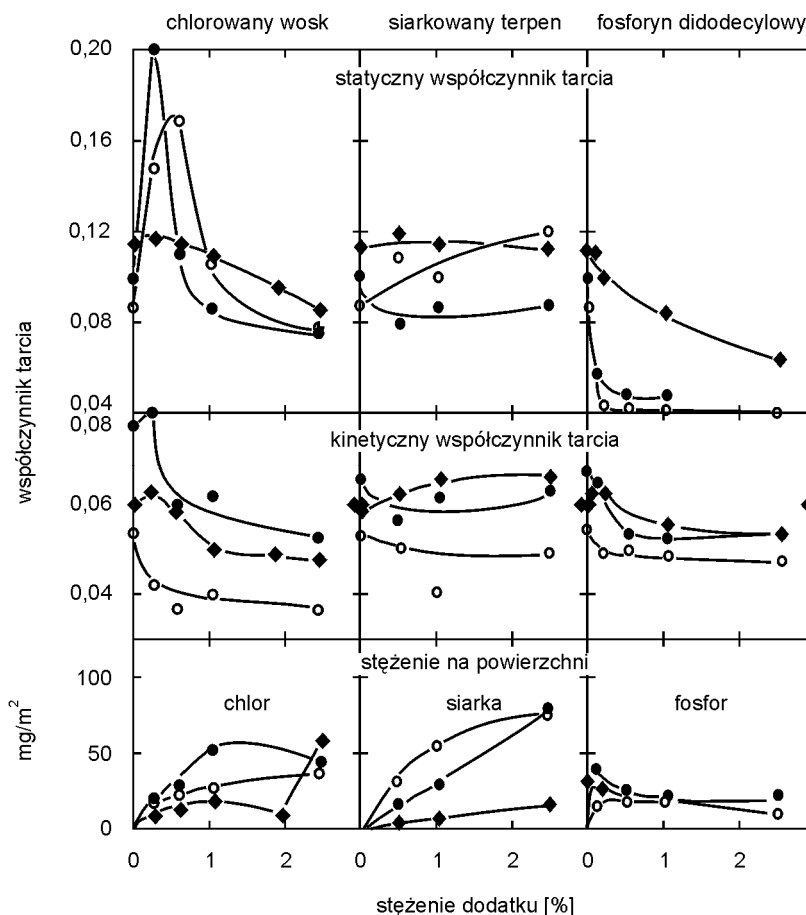
Tabela 15

Współoddziaływanie pomiędzy różnymi dodatkami

Dodatki	wiskozator VI	depresator	detergent-dyspergator	inhibitor utleniania	inhibitor korozji	przeciwzużyciowy	przeciwzatarciowy	odpieniający
wiskozator VI		+	o	o	o	+	o	-
depresator			o	o	o	o	o	o
detergent-dyspergator				+	-	-	-	-
inhibitor utleniania					+	+	o	o
inhibitor korozji						-	-	o
przeciwzużyciowy							+	o
przeciwzatarciowy								o
odpieniający								

Oznaczenia: - antagonizm, + synergizm, o brak oddziaływań.

Fizykochemiczne oddziaływanie pomiędzy dodatkami lub dodatkami z bazą olejową związane jest najczęściej z występowaniem wiązań wodorowych jon-dipol i/lub dipol-dipol. Efektem oddziaływań fizykochemicznych są reakcje kompleksowania i agregacja cząsteczek. Chemicznymi oddziaływaniami w oleju są natomiast odwracalne i nieodwracalne reakcje typu kwas-zasada. Rounds [345, 355] stwierdził również wpływ rodzaju oleju na właściwości tribologiczne i reakcje tribochemiczne dodatków. Mierzone wartości statycznego i kinetycznego współczynnika tarcia oraz stężenie na powierzchni tarcia pierwiastków występujących w cząsteczce dodatku zależnie od warunków tarcia, składu chemicznego oleju bazowego i stężenia, dodatku uszlachetniającego bardzo się różnią. Na rys. 139 [355] widać wyraźnie zróżnicowanie wartości współczynników tarcia i stężenia odpowiednio: chloru, siarki i fosforu na powierzchni tarcia dla roztworów chlorowanej parafiny, siarkowanego terpenu i fosforynu didodecyłowego w trzech czystych węglowodorach, zależnie od stężenia dodatku.



Rys. 139. Wpływ stężenia dodatków na współczynniki tarcia dla bazowych węglowodorów: ○ skwalanu, ● policykloheksylu, ◆ izopropylodifenyłu [355]

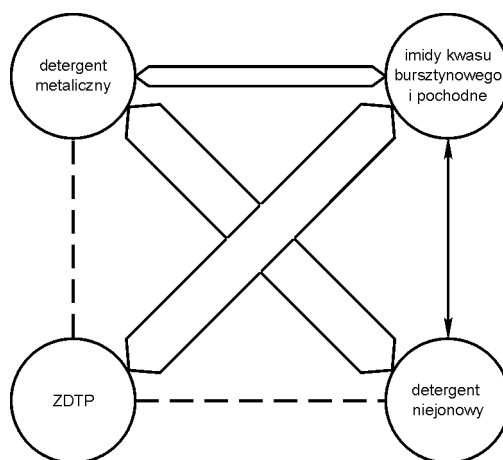
Rodzaj oleju ma wpływ na zachowanie przeciwzużyciowe ZDTP [356, 357]. Jest to spowodowane różnicą w szybkości, wielkości i energii adsorpcji dodatku z różnych rodzajów węglowodorów; największa adsorpcja jest z parafin i najlepsze właściwości przeciwzużyciowe wykazuje ZDTP w tym węglowodorze [356]. Energia adsorpcji ZDTP na powierzchni tarcia jest prawie niezależna od rodzaju podstawnika węglowodorowego w cząsteczce, zmienia się znacznie w zależności od rodzaju rozpuszczalnika [357]. Energia ta jest większa w węglowodorach naftenowych niż parafinowych. Szybkość zużycia jest odwrotnie proporcjonalna do energii adsorpcji dodatku. Węglowodory naftenowe obniżają przeciwzużyciowe działanie ZDTP; obserwowany wzrost energii adsorpcji dodatku, większy niż w parafinach, związany jest z jego adsorpcją na warstwie granicznej utworzonej w przemianach tribochemicznych. Zatem nie można się zgodzić z sugestiami Ramakumara i współpracowników [356], że

efektywność przeciwzużyciowa ZDTP zależy tylko od wielkości jego adsorpcji, tym większej, im niższa jest polarność węglowodoru.

Również Kulczycki i Kajdas [358] wykazali zależność działania tribologicznego ZDTP od rodzaju bazy olejowej. W badaniach zastosowano metodę opisu procesów tribologicznych α_1 opracowaną przez Kulczyckiego [359]. Metoda ta pozwala wyjaśniać i przewidywać przebieg procesu smarowania nawet złożonych węzłów tarcia przez oleje smarowe o różnej strukturze chemicznej i zawierające różne dodatki uszlachetniające. Metoda ta stosowana jest do komponowania olejów smarowych i oceny ich przydatności eksploatacyjnej na podstawie prostych testów laboratoryjnych.

Współdziałanie fizykochemiczne detergentów z wodą i kwasami organicznymi omówiono wcześniej w podrozdziałach: *Fizykochemiczne właściwości detergentów metalicznych* i *Dyspergatory; zastosowanie i właściwości fizykochemiczne*.

Ważną właściwością dodatków myjących, dyspergujących oraz dialkilditiofosforanu cynku jest ich zdolność do wzajemnego współdziałania na drodze reakcji kwas–zasada, tworzenia wiązań wodorowych i sił dipol–dipol oraz zdolności do formowania agregatów lub odwróconych miceli. Współdziałania pomiędzy głównymi dodatkami współwystępującymi w olejach smarowych (detergenty, dyspergatory i ZDTP) zobrazowane są na rys. 140 [360].



Rys. 140. Oddziaływanie między dodatkami w węglowodorach niepolarnych [360]:
 ---- bardzo słabe, \longleftrightarrow słabe, \rightleftarrows średnie, \rightleftarrows silne

Pomiędzy detergentami a dyspergatorami występuje umiarkowane współdziałanie. Oba dodatki tworzą odwrócone micelle w niepolarnych olejach, odgrywają ważną rolę w komponowaniu olejów smarowych. Efektywność ich działania jest determinowana ich właściwościami fizykochemicznymi. Sole metali detergentów wykazują w niskich temperaturach mniejszą deaktywację

i solubilizację kwasów i nierozpuszczalnych substancji w przeciwieństwie do bezpopiołowych dyspergatorów. Bardzo silne oddziaływania występują pomiędzy imidem i ZDTP oraz pomiędzy detergentami metalicznymi i niejonowymi.

Podstawowym oddziaływaniem pomiędzy dyspergatorami bezpopiołowymi i metalicznymi detergentami są oddziaływania kwasowo-zasadowe anionu metalicznego detergentu i aminową grupą imidu. Wykazał to Inoue [341] dla sulfonianów, fenolanów i salicylanów, które tworzą kompleksy kwasowo-zasadowe z imidami kwasu bursztynowego, z tendencją do agregacji. Siła oddziaływania imidu na detergenty koreluje z siłą kwasu detergentowego anionu, tj.: salicylany > sulfoniany > fenolany. Na przykład dla salicylanów tworzy się kompleks:



Poliizobutylenowe imidy kwasu bursztynowego silnie adsorbują się na powierzchni koloidów utworzonych z sulfonianów alkiloarylowych zaadsorbowanych na zasadach nieorganicznych [361, 362]. Na koloidalnej cząsteczce zasadowego sulfonianu o średnicy 8,0 nm adsorbuje się ok. 45 cząsteczek imidu. Z obliczeń wynika, że jedna cząsteczka imidu przypada na cztery cząsteczki sulfonianu w warstwie adsorpcyjnej. Imidy współadsorbują na powierzchni węgla wapnia, nie powodując desorpcji alkiloarylosulfoniany wapnia. Faktycznie zachodzi raczej współkompleksowanie imidu i sulfonianu z wapniem rdzenia.

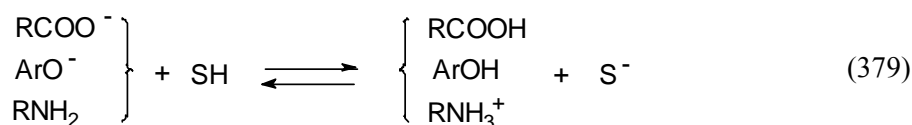
Łańcuch poliizobutylenowy jest ok. pięciokrotnie dłuższy od łańcucha alkilowego w sulfonianie wapnia. W wyniku współtworzenia warstwy powierzchniowej przez imid i sulfonian średnica koloidu wzrosła o ok. 3,0–4,0 nm. Monoimidy tworzą wspólne warstwy na rdzeniu nieorganicznym o większym stosunku imid/sulfonian niż bisimidy; stosunek ten jest również większy dla imidów o krótszym łańcuchu alkilowym. Długość łańcucha alkilowego imidu jest zatem czynnikiem limitującym wielkość tego stosunku. Im dłuższy łańcuch polietylenoaminowy, tym większy stosunek imid/sulfonian i siła wiązania z powierzchnią rdzenia nieorganicznego. Współadsorpcja imidu na powierzchni nieorganicznej zasady jest nieodwracalna w niepolarnych węglowodorach dla imidów z większą grupą etylenoiminową.

Adsorpcja imidu na obojętnym sulfonianie [362] jest typu Langmuira, pomimo że jest to adsorpcja nieodwracalna. Prawdopodobnie w pierwszym stadium zachodzi fizysoadsorpcja i natychmiast w drugim etapie chemisorpcja.

Zaobserwowano silne współdziałanie pomiędzy niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi a detergentami metalicznymi.

W dyspergowaniu osadów powstających z rozkładu oleju silnikowego przez układ binarny detergent + dyspersant widoczny jest antagonizm. Współdziałanie pomiędzy polarnymi grupami tych dodatków osłabia współdziałanie z osadem.

Sulfoniany, fenolany i salicylany metali przy ich niskich stężeniach (ok. 0,25% masowych) wykazują w obecności imidów synergizm w roztwarzaniu kwasów. Dla wyższych stężeń sulfonianów ilości roztwarzane przez imidy są mniejsze niż w przypadku samych imidów. Kwasy karboksylowe w niepolarnych rozpuszczalnikach są bardzo słabe. Karboksylany metali alkalicznych są słabo rozpuszczalne w tych rozpuszczalnikach; ich rozpuszczalność bardzo wzrasta, gdy tworzą homo- i heterosprężone pochodne. Głównymi reakcjami kwas – zasada przebiegającymi w eksploatowanym oleju silnikowym są reakcje silnych kwasów (SH) powstałych w czasie spalania paliw z dodatkami zasadowymi [360]:



Utworzone kwasy oraz kation amoniowy w oleju nie dysocjują, tworzą wodorowiązane kompleksy:



W olejach smarowych fenolany i karboksylany reagują z ich macierzystymi kwasami, tworząc sprężone pochodne (kompleksy 380 i 381) i wtedy kwasy stają się mniej aktywne. Obecność w oleju małych ilości wody zmienia radykalnie właściwości kwasowo-zasadowe układu. Proces hydratacji, w którym powstają połączenia: $\text{RCOO}^- \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$ i $\text{RCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$ rozkłada kompleks (380). Rozpuszczalność wody w rozpuszczalnikach niepolarnych wzrasta aż do całkowitego rozłożenia tego kompleksu.

10.5.1. Współdziałanie ZDTP z detergentami i dyspergatorami

W skład oleju silnikowego wchodzi mieszanina dodatków uszlachetniających, wśród których najważniejszy jest czterofunkcyjny ZDTP. Bardzo ważne są też detergent i dyspergator. Działanie tribologiczne ZDTP jest bardzo silnie zmienione przez te dodatki, co można było już przypuszczać podczas rozważań nad rozkładem ZDTP w oleju podczas pracy silnika.

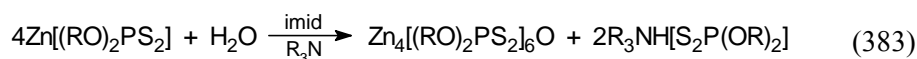
Prowadząc badania nad rozkładem ZDTP w handlowych olejach klasy SF i SE w polowych testach silnikowych, Peng i współpracownicy [363] nie znaleźli jednoznacznej przyczyny rozkładu ZDTP w oleju silnikowym. Z badań ich nie wynika, czy przeważa rozkład dodatku na drodze rozkładu termicznego, czy zmiany jakościowe i ilościowe dodatku w oleju są wynikiem utleniania przez nadtlenki lub wodoronadtlenki, lecz stwierdzili, że taki proces jest bardzo złożony i w wyniku jego analizy można wyciągnąć następujące wnioski:

- sól zasadowa ditiofosforanu ulega szybszemu rozkładowi niż obojętna;
- powstawanie fosforanów i tiofosforanów zależy w dużym stopniu od temperatury (wzrost powoduje przyspieszone powstawanie tych związków);
- tiofosforany ulegają w wyższych temperaturach utlenianiu do fosforanów; proces ten w niższych temperaturach przebiega wolniej.

Detergenty i dyspergatory obniżają właściwości przeciwzużyciowe [258, 355] i zmieniają efektywność antyutleniającą ZDTP [332, 364].

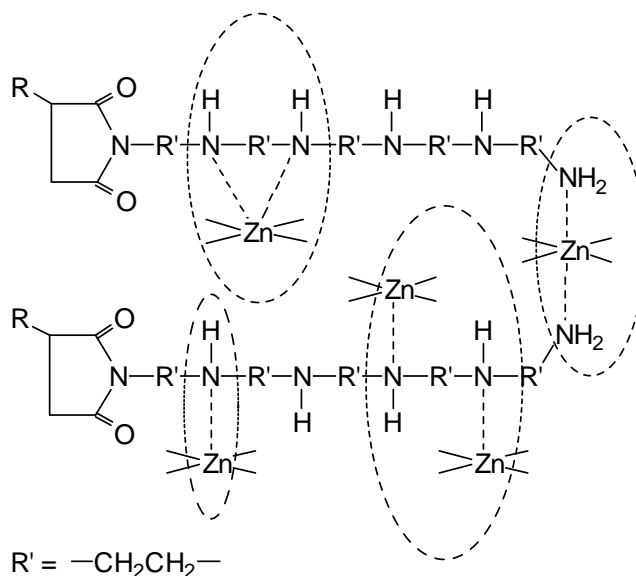
W obecności sulfonianów wapnia z rezerwą alkaliczną i fenolanu wapnia nie zmieniają się właściwości antyutleniające zasadowego pierwszorzędowego ZDTP; sól obojętna wykazuje lepsze właściwości antyutleniające [364]. Zarówno zasadowe sole drugorzędowych, jak i cykloheksylowych ZDTP są wyraźnie lepsze jako antyutleniacze w obecności badanych detergentów.

Z obojętnego ZDTP w obecności dyspergatora – alkilimidu kwasu bursztynowego i wody powstaje sól zasadowa według reakcji:



Zarówno w przypadku soli obojętnej, jak i zasadowej występuje w obecności imidu bardzo duża poprawa ich właściwości antyutleniających [364]. Oba typy dodatków (sulfonianów i fenolanów) podnoszą temperaturę rozkładu ZDTP [355, 364]. ZDTP podnosi lub obniża zdolność detergentów i dyspergatorów do roztwarzania wody, kwasów organicznych i osadów [341, 364]. Roztwory olejowe wiskozatorów zawierających w łańcuchu polimerowym heteroatomy azotu w obecności ZDTP wykazują wzrost lepkości (ok. 20%) w porównaniu do olejów zawierających same wiskozatory. Obserwowane efekty spowodowane są współdziałaniem dodatków w oleju i na powierzchni tarcia.

Imidy i ZDTP w roztworach węglowodorów tworzą kompleksy (o wzorze przedstawionym na rys. 141) z wydzielaniem dużej ilości ciepła [365]. Wzór ten tłumaczy łatwość tworzenia miceli imidu z ZDTP i zwiększenie zdolności imidu do rozwarzania kwasów organicznych.



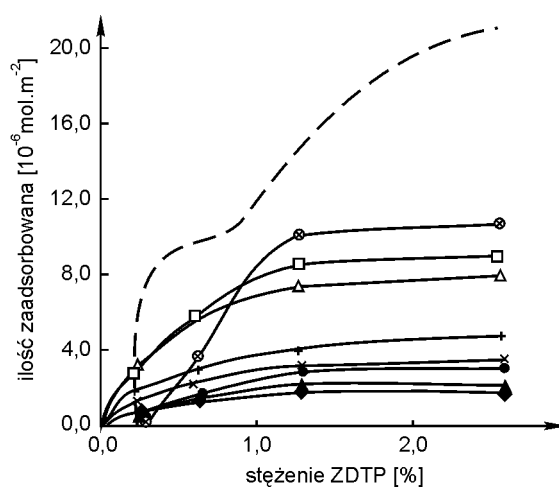
Rys. 141. Budowa kompleksu ZDTP z imidem kwasu alkilobursztynowego, zaznaczone elipsami fragmenty cząsteczek obrazują różne typy wiązań kompleksowych [365]

W kompleksie ZDTP-imid występuje tylko ligand dwukleszczowy pomiędzy najbliższymi w łańcuchu dwoma atomami azotu i atomem cynku. Przy śladowej obecności wody następuje hydroliza ZDTP do soli zasadowej dialkiloditiofosforanu cynku.

Adsorpcja ZDTP na powierzchni metalu obniża się w obecności zarówno detergentów [341, 366], jak i imidów. Rysunek 142 przedstawia izotermę adsorpcji ZDTP w obecności innych dodatków.

Alkilobenzosulfonian i inne badane dodatki obniżają wyraźnie adsorpcję ZDTP. Ilości zaadsorbowanego ZDTP rosną ze wzrostem jego stężenia, a powyżej pewnej wartości następuje wyhamowanie procesu adsorpcji. Zaadsorbowane ilości ZDTP są znacznie poniżej ilości zaadsorbowanego z roztworu, zawierającego tylko ZDTP, tworzącego mono- i dwuwarstwę adsorpcyjną. W przypadku imidu, przy bardzo niskich stężeniach ZDTP nie występuje jego adsorpcja; przy pewnym stężeniu widoczny jest gwałtowny wzrost adsorpcji, osiągnięta jej wartość jest jednak mniejsza od ilości ZDTP tworzącej monowarstwę (w przypadku adsorpcji samego dodatku bez imidu). Przy bardzo niskim stężeniu ZDTP na powierzchni adsorbuje się tylko bardziej

polarny imid, dopiero powyżej pewnego stężenia ZDTP na niej tworzy się kompleks dodatku z imidem. Również Inoue i Watanabe [341] uważają, że występuje współadsorpcja ZDTP i imidu na powierzchni żelaza. Obniżenie właściwości przeciwzuzyciowych ZDTP przez imidy kwasu alkilobursztynowego związane jest z tworzeniem przez nie silnych kompleksów (o wzorze jak na rys. 141), zmiany adsorpcji fizycznej (rys. 142) i chemisorpcji ZDTP, i w jej konsekwencji – zmianą szybkości tworzenia warstwy przeciwzuzyciowej przez ZDTP.



Rys. 142. Wpływ dodatku towarzyszącego na adsorpcję ZDTP na żelazie z roztworu *n*-heksadekanowego; czas adsorpcji – 3 godz., temperatura – 25 °C; Δ disulfid dibenzylowy, \square siarkowany tłuszcz, + chloroparafina, \times siarka elementarna, \bullet zasadowy sulfonian baru, \otimes imid kwasu bursztynowego, \blacklozenge sulfonian baru, \blacktriangle sól amoniowa kwasu alkilobenzosulfonowego, --- ZDTP bez dodatków [366]

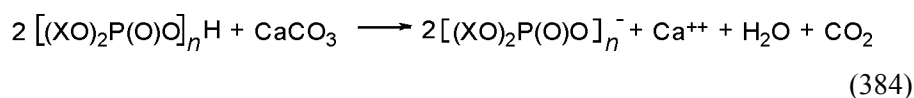
Zmniejszenie szybkości rozkładu termicznego oraz obniżenie właściwości antyutleniających ZDTP w obecności detergentów zasadowych przypisuje się zobojętnianiu powstających kwasów w rozkładzie termicznym ZDTP. Zmiana temperatury i szybkości rozkładu zmienia również skład warstwy granicznej utworzonej na powierzchni tarcia.

ZDTP i detergenty współzawodniczą w adsorpcji z roztworu na powierzchnię tarcia, zasadowe detergenty bardziej niż obojętne zmniejszają na powierzchni tarcia stężenie ZDTP [322]. Obojętne i zasadowe salicylany i fenolany wapnia nie wpływają na rozkład termooksydacyjny ZDTP. Zasadowe sulfoniany wapnia tworzą z ZDTP zasadowy ZDTP i spowalniają rozkład termiczny ZDTP. Obecność salicylanów lub fenolanów wapnia z ZDTP nie wpływa na wielkość zużycia, natomiast sulfoniany wapnia powodują antagonizm AW, a sulfoniany wapnia z rezerwą alkaliczną dają silny synergizm AW.

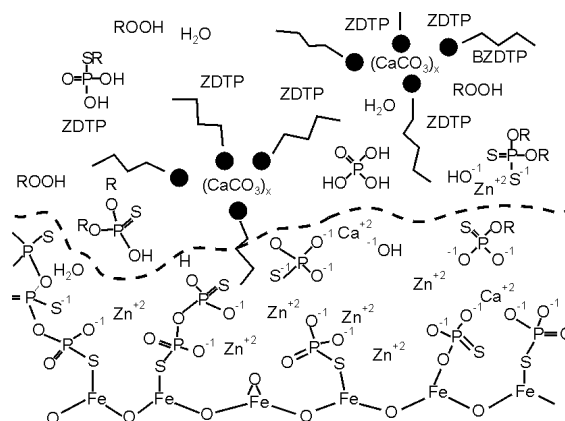
Dla wszystkich badanych przez Roundsa układów binarnych ZDTP + inny dodatek stężenie ZDTP potrzebne do osiągnięcia niskiego zużycia było wyższe niż dla samego dodatku [355]. Wszystkie towarzyszące dodatki zmieniają temperaturę rozkładu ZDTP, jednak nie występuje żadna zależność między jego rozkładem w układzie binarnym a właściwościami przeciwzużyciowymi. Dodatki kwaśne, które przyspieszają rozkład ZDTP, konkurują również w adsorpcji na powierzchni tarcia, obniżają jego efektywność tribologiczną.

10.5.1.1. Warstwy graniczne ZDTP z detergentami i dyspergatorami

Badania Willermeta [258] wykazały, że na powierzchni krzywki i popychacza, smarowanych ZDTP z dodatkiem sulfonianów zasadowych i dyspergatorów, występują polifosforany o mniejszej cząsteczce niż metafosforany tworzone przy smarowaniu tylko z ZDTP. Ponadto w warstwie wierzchniej występuje wapń i węglany, bardzo mało lub wcale żelaza, co dowodzi, że utworzona warstwa nie jest jednorodna, składa się z polifosforanów i węglanu wapnia. W obecności detergentów z rezerwą alkaliczną tworzą się polifosforany o krótkim łańcuchu (przeważnie orto- i piro-fosforany). Metal z rezerwy alkalicznej reaguje z polifosforanami, podobnie jak cynk. Długość łańcucha polifosforanowego jest znacznie krótsza:



Proces tworzenia warstwy przeciwzużyciowej w warunkach umiarkowanych obciążeń można przedstawić jak na rys. 143 [267].



Rys. 143. Powstawanie warstwy przeciwzużyciowej z udziałem ZDTP [267]

Wielkość współczynnika tarcia μ dla ZDTP nie zmienia się w obecności imidów w warunkach łagodnego zużycia ($\mu \approx 0,1$) [367]. Przy większych obciążeniach występuje przeciwzużyciowy antagonizm; z powodu blokowania powierzchni przez imid, powstają głównie tlenki żelaza, a nie siarczki.

Na powierzchni tarcia powstają polifosforany cynku zawierające duże ilości siarczków, azotanów i organiczne produkty rozkładu imidu.

W łagodnym zużyciu w tarcu z układem binarnym dodatków: ZDTP i nadzasadowy salicylan z twardym rdzeniem boranu wapnia powstaje szklista tribowarstwa boranu cynkowo-wapniowego [368]. Synergizm AW powodowany jest ciepłopodobną mikrowarstwą hydro- lub elastohydrodynamiczną, utworzoną ze stopienia boranu cynkowo-wapniowego ($t_p \approx 200$ °C).

Tribowarstwa usuwana w procesie tarcia nie zawiera żelaza; bor występuje blisko powierzchni, a fosfor w większych ilościach – poniżej powierzchni w całej jej masie.

Podobnie jak w pracy [367], w łagodnych warunkach tarcia dyspergator (imid) nie wpływa na właściwości AW w obecności ZDTP [369]. Warstwa graniczna składa się głównie z polifosforanów amoniowo-cynkowych, w jej skład wchodzi sulfidy, prawdopodobnie cynku. Fosfor występuje na powierzchni w polifosforanie o średniej długości łańcucha, pod powierzchnią występują krótkołańcuchowe polifosforany. W roztworze olejowym dyspergator nie zakłóca powstawania polifosforanów w warstwie granicznej. Podobne produkty powstają przy podgrzewaniu tego układu dodatków w roztworze olejowym. Dyspergator przyspiesza rozkład ZDTP w oleju i na powierzchni stali w teście immersyjnym, na której powstają produkty rozkładu dodatków i reakcji z żelazem.

Analiza XANES [370] warstwy wierzchniej utworzonej z ZDTP w obecności detergentów z rezerwą alkaliczną wykazała obecność S^{2-} tylko na powierzchni warstwy. W warstwie występuje mniej cynku, a więcej wapnia; długość polifosforanów jest niezmienną w porównaniu do warstwy utworzonej przez sam ZDTP. Fenolan wapnia wpływa bardziej na proces tworzenia warstwy granicznej przez ZDTP niż sulfonian wapnia, zmniejsza w niej bardziej ilość nieprzereagowanego ZDTP, obojętny fenolan czyni to bardziej intensywnie, utworzona grubość warstw mieści się w zakresie od 5 do 50 nm. Obojętny sulfonian wapnia zmienia działanie ZDTP dopiero przy wyższym jego stężeniu (2%), wtedy na powierzchni tarcia nie występuje ZDTP. Dla zasadowego fenolanu wapnia, przy jego niskich stężeniach, długość łańcucha polifosforanu maleje ze wzrostem stężenia detergentu, jego długość na powierzchni jest większa niż w roztworze. Długość polifosforanów jest mniejsza w porównaniu do układu binarnego dodatków z sulfonianami wapnia.

W układzie binarnym ZDTP + dyspergator (polibutylowy imid kwasu bursztynowego – PIBS) dyspergator bardzo silnie wpływa na reakcje tribochemiczne, ZDTP w oleju tworzy kompleksy trwalsze z m-PIBS niż z bis-PIBS.

W procesie tarcia imidy zmniejszają stężenie ZDTP na powierzchni i w efekcie występuje wtedy większe jej zużycie. Analiza warstwy metodą XANES daje bardzo słabe sygnały P i S, nieorganiczne warstwy są znacznie cieńsze niż dla samego ZDTP i układów binarnych ZDTP + detergenty. W warstwie granicznej polifosforany są krótsze i zawierają mniej cynku niż w przypadku samego ZDTP; przy krótkich czasach testu tarciovego zawierają one pewne ilości nieprzereagowanego ZDTP, ale z wydłużeniem czasu tarcia dodatek ten całkowicie znika.

W układach binarnych środków powierzchniowych detergent + dyspergator z ZDTP siły oddziaływania na tworzenie warstw granicznych maleją w szeregu: salicylany > sulfoniany > fenolany.

ZDTP + sulfonian/fenolan wapnia w układzie dodatków: ZDTP + detergent + dyspergator w węglowodorach zmniejsza siłę dyspersji PIBS, zmniejsza również synergizm AW i podnosi temperaturę rozkładu ZDTP. W układzie tym w obecności PIBS obserwuje się większe oddziaływanie bis niż mono w pogorszeniu AW. Na powierzchni tarcia powstają wtedy małowcząsteczkowe fosforany, w warstwie około 50% cynku jest zamienione przez wapń i wykrywane są małe ilości węglanów.

10.5.2. Współdziałanie organicznych związków molibdenu z dialkilditiofosforanem cynku

Z układów binarnych MoDTC/ZDTP i MoDTP/ZDTP tylko ten pierwszy wykazuje bardzo silny synergizm przeciwтарыowy, dlatego ten układ binarny jest stosowany w smarowaniu w silnikach samochodowych. Niesiarkowe kompleksy molibdenu wykazują antygonizm przeciwтарыowy, przeciwzuciowy i przeciwzatarciowy w obecności ZDTP i MoDTP [371].

10.5.2.1. Właściwości tribologiczne, mechanizm działania

Organiczne kompleksy molibdenu z rdzeniem tiooksymolibdenowym są dobrze znane jako bardzo efektywne modyfikatory tarcia w olejach silnikowych. Układ binarny dodatków: ditiokarbaminianu tiooksymolibdenu (MoDTC) z ZDTP wykazuje również bardzo dobre właściwości przeciwzatarciowe, ale tylko wtedy, gdy w ZDTP występuje alkil pierwszorzędowy. Ta binarna kompozycja dodatków wykazuje również silny synergizm przeciwzuciowy, przeciwтарыowy i antyutleniający oraz zapewnia oszczędności w zużyciu paliwa (kilka procent).

Podobnie jak dla warstwy granicznej otrzymanej z ZDTP [284, 285], również dla warstw utworzonych z układu binarnego MoDTC/ZDTP na powierzchni tarcia występują zróżnicowane współczynniki tarcia, a zależnie od grubości warstwy występują zmiany właściwości sprężystoplastycznych i twardości. Na głębokości

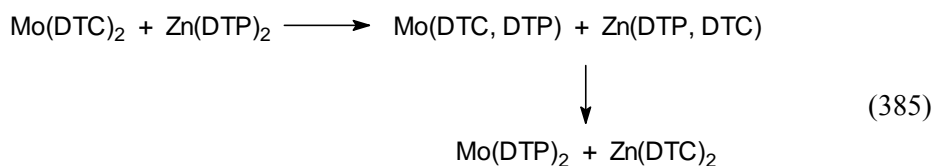
ok. 10 nm od powierzchni występują warstwy o grubości ok. 3 nm, o bardzo dobrych właściwościach przeciwтарыowych dla układu binarnego ($\mu = 0,084$), dla warstwy z ZDTP (0,104)). Warstwa od powierzchni do tej wewnętrznej warstwy i poniżej niej wykazuje zmiany twardości.

Na podstawie badań [371] można stwierdzić, że:

- oba dodatki w układzie binarnym działają jako zmiatacze wolnego rodnika nadtlenkowego i rozkładają wodoronadtlenki;
- oba dodatki są zużywane podczas pracy silnika;
- zdolność zmniejszania tarcia przez ten układ binarny dodatków jest wzmocniona przez inne antyutleniające wychwytyjące wolne rodniki nadtlenkowe,
- produkty antyutleniających przemian dodatków działają bardzo efektywnie przeciwтарыowo.

Zastosowanie takiego układu binarnego dodatków w oleju silnikowym pozwoliło uzyskać, jak nigdy przedtem, olej o bardzo dobrych właściwościach przeciwтарыowych.

Pomiędzy tymi dodatkami w roztworach węglowodorowych zachodzi wymiana ligandów w dwóch etapach [372]:



Czynniki wpływające na wymianę ligandów [342] to:

- budowa chemiczna i reaktywność ligandów MoDTC i MoDTP oraz produktów powstałych w reakcji z RO_2^\bullet i ROOH ze związkami przejściowymi i końcowymi reakcji (385);
- obecność w oleju innych antyutleniaczy;
- współdziałanie z innymi dodatkami, głównie z detergentami i dyspergatorami;
- temperatura i rodzaj oleju bazowego.

Na proces wymiany ligandów ma wpływ obecność ZDTP i spadek stężenia Zn(DTC)_2 i Zn(DTC)(DTP) . W poli- α -olefinie (PAO) spadek stężenia ZDTP jest wolny i występuje on w oleju prawie do całkowitego spadku stężenia Mo(DTC)_2 . W oleju mineralnym typu VHVI wymiana zachodzi w czasie utleniania, maksymalne stężenia Mo(DTC)(DTP) i Mo(DTP)_2 są osiągnane szybciej i maksymalne stężenie Mo(DTP)_2 jest niższe niż w PAO.

Zachowanie składników omawianego układu binarnego dodatków w warunkach utleniających [372] jest następujące:

- MoDTC i ZDTP nie działają na początku jako zmiatacze wolnych rodników, ale dopiero jako ich przejściowe pochodne;

- efektywne zmiatacze wolnych rodników, przejściowe pochodne, powstają w wyniku współdziałania pomiędzy MoDTC i ZDTP podczas utleniania w wysokich temperaturach;

- MoDTP jest bardziej efektywnym antyutleniaczem wychwytyjącym wolne rodniki niż ZDTP albo MoDTC;

- dodanie 2,6-ditertbutylofenolu wydłuża czas indukcji antyutleniania i zmniejsza szybkość rozkładu MoDTC i ZDTP.

Przedłużenie czasu efektywnego obniżania tarcia przez układ dodatków MoDTC/ZDTP w eksploatacji oleju silnikowego jest bardzo istotne. Utlenianie prowadzi do zmniejszenia stężenia MoDTC poniżej krytycznego stężenia, przy którym bardzo spada efektywność przeciwtarciowa MoDTC/ZDTP.

Można przedłużyć efektywny czas pracy przez dodanie do tych dwóch dodatków, jak podano wyżej, antyutleniacza fenolowego. Innym efektywnym dodatkiem są disulfid dibenzylowy (DBDS) i produkt utlenienia MoDTC – disulfid tiuramu, które rozkładają nadtlenkowe wolne rodniki. Chociaż DBDS jest słabszym antyutleniaczem niż ZDTP, może być stosowany ze względu na ekologiczne wymogi obniżenia stężenia fosforu [273].

Synergizm EP układu dodatków MoDTC/MoDTP jest dodatkowo zwiększany w obecności siarkowanego izobutylenu i siarkowanych tłuszczu.

Ditiofosforany i ditiokarbaminiany tiooksomolibdenu w układach binarnych dodatków z ZDTP wykazują silny synergizm przeciwzużyciowy i w kinetycznym współczynniku tarcia w zakresie niższych obciążeń [374]. Synergizm przeciwzużyciowy tych układów binarnych jest bardzo zwiększony w obecności trzeciego dodatku – detergentu metalicznego o wysokiej liczbie zasadowej. Detergenty o niskiej rezerwie alkalicznej nie powodują zwiększenia efektywności przeciwzużyciowej badanych układów binarnych. Jednak nie ustalono, czy lepsze właściwości przeciwzużyciowe wykazują warstwy o budowie krystalicznej czy amorficznej. Dodatki molibdenowe generalnie przyspieszają rozkład termiczny ZDTP. Również wprowadzenie bezpopiołowych dodatków ditiofosforanowych do olejów zawierających ditiofosforany molibdenu pozwala poprawić właściwości przeciwzużyciowe i przeciwtarciowe olejów i zarazem obniżyć całkowitą zawartość popiołu [375].

Synergiczne działanie ZnDTP i MoDTC jest przypisywane wzmacnianiu rozkładu MoDTC przez obecność ZnDTP [305]. Próbuje się to wytłumaczyć oddziaływaniem cynku z elektronodonorowym azotem obecnym w MoDTC. Badania XPS wykazały, że w obecności ZnDTP MoDTC tworzy podczas tarcia głównie siarczki metali: MoS_2 i FeS . Z drugiej strony, powierzchnie pochodzące z MoDTP i ZnDTP zawierały głównie fosforan metalu obok oksysulfidów molibdenu i małe ilości MoS_2 i FeS .

W pracy zostało pokazane, że MoDTP wykazuje lepsze właściwości przeciwzużyciowe niż MoDTC. Jednakże właściwości AW MoDTC mogą być

poprawiane przez dodanie ZnDTP. Taka poprawa nie zachodzi w przypadku MoDTP. Powody tego zjawiska nie są zbyt jasne, nawet jeśli założymy pewne oddziaływanie cynku z azotem w MoDTC, które może katalizować jego triboreaktywność. Poprawa właściwości AW oleju zawierającego MoDTC + ZnDTP jest przypisywana większemu tworzeniu MoS_2 na powierzchni tarcia. Olej zawierający MoDTP + ZnDTP daje fosforany metali obok oksysulfidów molibdenu i małych ilości MoS_2 i FeS. Większe ilości utworzonych siarczków metali dla MoDTC + ZnDTP i większe ilości utworzonych fosforanów metali dla MoDTP + ZnDTP jest przypisywane różnej reaktywności tlenków metali i metali w kierunku fosforanów i siarczków.

Współczynnik tarcia przy pewnych stosunkach ślizganie/toczenie najpierw wzrastał w czasie, a potem spadał, osiągając stabilną niską wartość [304]. Analiza XPS warstwy powierzchniowej wykazywała powstawanie w pierwszej kolejności produktów rozkładu ZnDTP i współistnienie produktów powstałych z obu dodatków na powierzchni. Świadczy to o ich konkurencyjnej adsorpcji na powierzchni podczas ruchu. ZnDTP posiada zdolność poprawy właściwości przeciwzużyciowych oraz ułatwia tworzenie MoS_2 poprzez adsorpcję i rozkład MoDTC, co powoduje spadek tarcia. Tworzeniu warstwy reakcyjnej na powierzchni sprzyja wzrost prędkości ślizgania, natomiast wpływ prędkości toczenia jest mały.

Produkty rozkładu ZnDTP poprawiają właściwości przeciwzużyciowe środka smarowego i promują tworzenie MoS_2 [304]. Grossiord i współautorzy donieśli, że podobna do szkła warstwa powierzchniowa pochodząca z ZnDTP zapobiega zużyciu oraz utlenianiu MoS_2 [316]. Zostało wykazane, że około 40% siarki w MoS_2 tworzonym na powierzchni tarcia pochodzi z ZnDTP. Mechanizm obniżania tarcia bazujący na oddziaływaniu tych dwu dodatków nie jest w pełni poznany.

Przy stężeniu Zn 1000 ppm, stężenie Mo optymalne dla redukcji tarcia zależało od rodzaju grup alkilowych zawartych w ZnDTP [378]. Przy niskich stosunkach Mo/Zn wpływ typu ZnDTP na tarcie był znaczący, podczas gdy przy dużych stosunkach Mo/Zn był niewielki. Dla mieszanin MoDTC i ZnDTP z pierwszorzędowymi grupami C_8 preferencyjne tworzenie warstwy zawierającej produkty pochodzące z ZnDTP było opóźnione w wyniku konkurencyjnej adsorpcji MoDTC na powierzchni trącej.

W pracy [318] badany był wpływ materiałów, lepkości oleju i dodatków na charakterystyki tarcia i zacieranie na stanowisku badawczym modelującym układ krzywka – popychacz. Dodatki organomolibdenowe: MoDTP i MoDTC obniżały tarcie, a dialkilditiofosforany cynku zapobiegały zacieraniu. W przypadku mieszaniny dodatków pierwszorzędowe ZnDTP zmieszane z MoDTP dawały gorszą odporność na zacieranie od drugorzędowych. Mieszanina MoDTC i pierwszorzędowych ZnDTP poprawiała smarowanie oceniane zarówno na podstawie obniżania tarcia, jak i przeciwdziałania zacieraniu.

Dodatki molibdenowe, jak wiadomo, wykazują także właściwości antyutleniające. Organiczne związki molibdenu, według pracy [379], stanowią potencjalną opcję zastąpienia ZnDTP w niskofosforowych olejach silnikowych. Autorzy porównywali konwencjonalny, zawierający pełną ilość fosforu, olej silnikowy otrzymany z oleju bazowego typu SN (olej bazowy Grupy I) z prototypem niskofosforowego oleju silnikowego, otrzymanego z bazy z procesów wodorowych (olej bazowy Grupy II). Autorzy stwierdzili, że:

1) składniki organomolibdenowe wykazywały silne działanie antyutleniające w zawierających pełny poziom fosforu olejach silnikowych Grupy I, a słabe działanie w olejach Grupy II;

2) większe zróżnicowanie między różnymi związkami organomolibdenowymi było widoczne w zawierających pełny poziom fosforu olejach Grupy I;

3) czystość zastosowanego ditiokarbaminianu molibdenu miała wpływ na tworzenie osadów;

4) składniki organomolibdenowe były nieefektywne w przeciwdziałaniu tworzeniu osadów, gdy zostały użyte w olejach Grupy II zawierających połowę fosforu;

5) były niewielkie różnice we właściwościach antyutleniających między różnymi badanymi związkami molibdenowymi; budowa grupy organicznej zawartej w tych związkach miała niewielki wpływ na ich skuteczność;

6) wysoce efektywne okazało się połączenie alkilowanych difenyloamin z organicznym związkiem molibdenu.

Badania pokazały, że działanie związku organomolibdenowego jako antyutleniacza i dodatku ograniczającego tworzenie osadów w dużym stopniu zależy od typu oleju silnikowego. Jeśli zastosowany związek organomolibdenowy ma efektywnie rozwiązać problem utleniania i osadów, to niezbędna jest wiedza odnośnie do typu oleju bazowego, stosowanego poziomu ZnDTP oraz typu i poziomu innych dodatków obecnych w oleju silnikowym. Niestety nie były przeprowadzone badania właściwości AW stosowanych olejów.

W pracy [380] badany był wpływ drobnodispersyjnego grafitu na właściwości tarciove i przeciwzużyciowe MoDTC. Stosowanym olejem był squalan. Wprowadzenie MoDTC do tego oleju powodowało wysokie tarcie i zużycie w początkowym okresie testu, jako że tworzący się film powierzchniowy MoS_2 był niewystarczający dla właściwego smarowania. Wprowadzenie proszku grafitu wraz z dyspergatorem bursztynoimidowym istotnie zmniejszyło tarcie i zużycie nie tylko w początkowym okresie testu, ale podczas całego czasu jego trwania. Wydaje się, że proszek grafitu pokrywał tę część powierzchni tarcia, która nie była pokryta MoS_2 .

10.5.2.2. Skład warstwy granicznej w układzie dodatków MoDTC/ZDTP

Do tej pory brak wyjaśnienia mechanizmu działania tribologicznego układu dodatków MoDTC/ZDTP, nieznane są reakcje tribochemiczne tych dodatków.

Są jednak ustalenia składu warstw granicznych tworzonych przez nie w strefie tarcia.

Czynnikami wpływającymi na reakcje tribochemiczne MoDTC/ZDTP w czasie tworzenia warstwy granicznej [371] są:

- stężenie dodatków w roztworze olejowym;
- współdziałanie dodatków w oleju;
- szybkość adsorpcji i udział poszczególnych dodatków na powierzchni tarcia;
- temperatura;
- obecność innych dodatków, szczególnie antyutleniaczy.

Skład warstwy granicznej zmienia się zależnie od stosunków ilościowych MoDTC/ZDTP; przy większym udziale ZDTP więcej w warstwie jest ZnS, a przy wzroście udziału MoDTC rośnie zawartość MoS₂. W przeciwieństwie do składu warstwy tribochemicznej otrzymanej z samego MoDTC, całkowicie brak siarczanów. W skład warstwy wchodzi długo- i średniołańcuchowe polifosforany cynkowe, brak polifosforanów żelaza. Długołańcuchowe polifosforany są na powierzchni warstwy, średniołańcuchowe – pod warstwą [314]. W warstwie brak jest nieprzereagowanego ZDTP i tiofosforanów, siarka jest związana z metalami, występuje ZnS i w dużych ilościach MoS₂, stosunek MoS₂/ZnS w warstwie wynosi około 0,7 [376]. Stosunek ten zależy od stężenia MoDTC i ZDTP w oleju. ZnS i MoS₂ są rozproszone w matrycy polifosforanowej na jej powierzchni. MoDTP i ZDTP wykazują wyższą reaktywność od MoDTC z powierzchnią tarcia, co prowadzi do szybszego spadku ich stężenia w oleju. Odsłonięta w tarcu świeża powierzchnia reaguje z nimi w obecności tlenu i tworzą się fosforany i metafosforany. W roztworze olejowym tworzą się krótkołańcuchowe polifosforany metali a także ZnS i MoS₂. Obecność ZDTP przyspiesza i jest niezbędna w tworzeniu MoS₂, a także przeciwdziała jego utlenianiu. Całkowite prze-reagowanie ZDTP w procesie tarcia, w obecności MoDTC w roztworze, całkowicie zatrzymuje synergiczne działania przeciwtarciowe.

Brak synergizmu przeciwtarciowego układu dodatków MoDTP/ZDTP tłumaczone jest brakiem MoS₂ w produktach reakcji tribochemicznej w warstwie granicznej. W tym układzie powstają głównie polifosforany, małe ilości MoS₂ i FeS oraz większe ilości oksysulfidu molibdenu MoS_{2-x}O_x [305]. Oksysulfidy molibdenu nie są tak skuteczne w obniżaniu współczynnika tarcia jak MoS₂ [377].

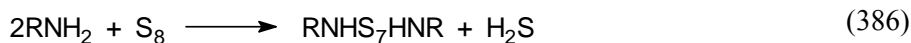
10.5.3. Współdziałanie organicznych związków siarki z innymi dodatkami

W wielu pracach stwierdzono występowanie synergizmu i antagonizmu przeciwzużyciowego i przeciwtarciowego układów binarnych dodatków zawierających dodatki siarkowe i inne. Zmiany reaktywności dodatków z po-

wierzchnią tarcia w układach binarnych tłumaczone są zmianą adsorpcji na powierzchni tarcia. Współdziałanie antagonistyczne zwykle tłumaczone jest konkurencją dodatków w procesie adsorpcji na powierzchni tarcia. Występuje to szczególnie wyraźnie w układach dodatków EP i modyfikatorów tarcia. Długołańcuchowe aminy i alkohole obniżają ilości zaadsorbowanych na powierzchni dodatków chlorowco- i siarkoorganicznych, tym samym ograniczają ich reakcje tribochemiczne z powierzchnią tarcia przy wysokich naciskach. Warstwa powierzchniowa siarczku metali posiada inną zdolność adsorpcyjną niż tlenki lub czyste metale. Środki powierzchniowoczynne adsorbują się silniej na siarczku żelaza niż na tlenkach, obniżając tarcie oksoazotowanych, azotowanych i siarkowanych powierzchni stali.

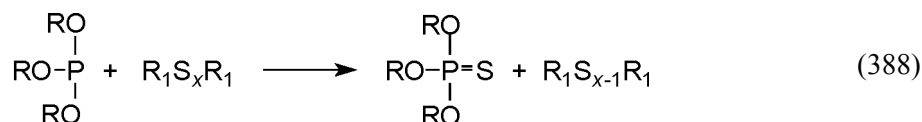
Według Roundsa [355], fosforyny dialkylowane utleniają się do kwasu fosforowego, który reaguje z tlenkami powierzchni tarcia. Chlorowany wosk w obecności tlenków wolniej tworzy głównie nieorganiczną warstwę graniczną zawierającą chlor, ponieważ reaguje on z żelazem, najprawdopodobniej *via* reakcja z egzoelektronem. Siarkowany terpen tworzy warstwę reakcyjną ze stałą dopiero po przekroczeniu temperatury 200 °C. Obecność tlenu hamuje tworzenie tej warstwy granicznej.

Inne wytłumaczenie synergizmu właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych to oddzielne tworzenie przez dodatki, zależnie np. od obciążenia, warstw granicznych. Występuje to w układzie dodatków fosforan – aminy lub benzotriazol – aminy z siarkowaną olefiną [381]. Przy wysokich naciskach występujących na wierzchołkach nierówności z powierzchnią tarcia reaguje siarkowania olefina, przy niższych naciskach – fosforan aminy. Dla układu binarnego soli benzotriazolu i aminy i siarkowanej olefiny współczynnik tarcia w zakresie temperatur 20–230 °C jest niższy niż dla poszczególnych dodatków. Również zużycie jest niższe w przypadku układu binarnego. Siarkowana olefina ogrzewana z proszkiem żelaza nie reaguje do temperatury 150 °C, natomiast powyżej tej temperatury zaobserwowano nieco zmniejszoną reaktywność siarkowanej olefiny w obecności soli amoniowej. W temperaturze poniżej 150 °C sól amoniowa benzotriazolu rozkłada się do aminy i heterocyklicznego związku (o strukturze polimeru) zawierającego w cząsteczce atomy azotu silnie związane z powierzchnią metalu. W temperaturze powyżej 150 °C siarka pierwiastkowa utworzona z rozkładu siarkowanej olefiny reaguje z aminą do siarkowodoru i również bardzo reaktywnego polisulfidu według reakcji:



Silny synergizm przeciwzużyciowy i przeciwzatarciowy występuje w układzie binarnym dodatków: fosforyny + organiczne związki siarki (siarkowane

węglowodory i tłuszcze roślinne, polisulfid *i-t*-nonylu) [382]. W roztworze oleju zachodzą reakcje pomiędzy tymi dodatkami z utworzeniem tiofosforanu, w którym siarka tionowa jest bardziej reaktywna niż w dodatkach siarkowych. Ponadto wydaje się, że na powierzchni tarcia adsorbuje się głównie tiofosforan. Reakcja fosforynów z dodatkami siarkowymi przebiega według schematu:

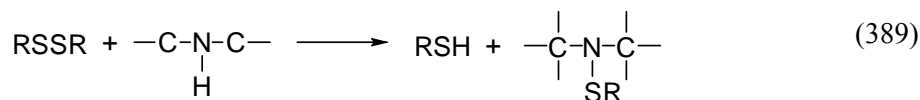


Sarin i współpracownicy [383] przedstawili wyniki badań tribologicznych binarnych układów dodatków zawierających jeden modyfikator tarcia wybrany z ditiiofosforanów, ditiokarbaminianów i kompleksów aminowo-estrowych molibdenu, a drugi dodatek – jeden z siarkowych dodatków EP (siarkowane: izobutylen i tłuszcz, DBDS i organiczny związek siarki o nieznanym budowie). Zdaniem autorów, obserwowane synergizmy i antagonizmy tych układów spowodowane są ich współzawodnictwem w procesie adsorpcji na powierzchni tarcia i powstawaniem między nimi nieokreślonych kompleksów. W wyniku tych współdziałań na powierzchni powstają warstwy graniczne o zróżnicowanej budowie i właściwościach tribologicznych.

10.5.4. Właściwości tribologiczne i mechanizmy reakcji tribochemicznych układów binarnych disulfidu dibenzylowego i innych dodatków uszlachetniających

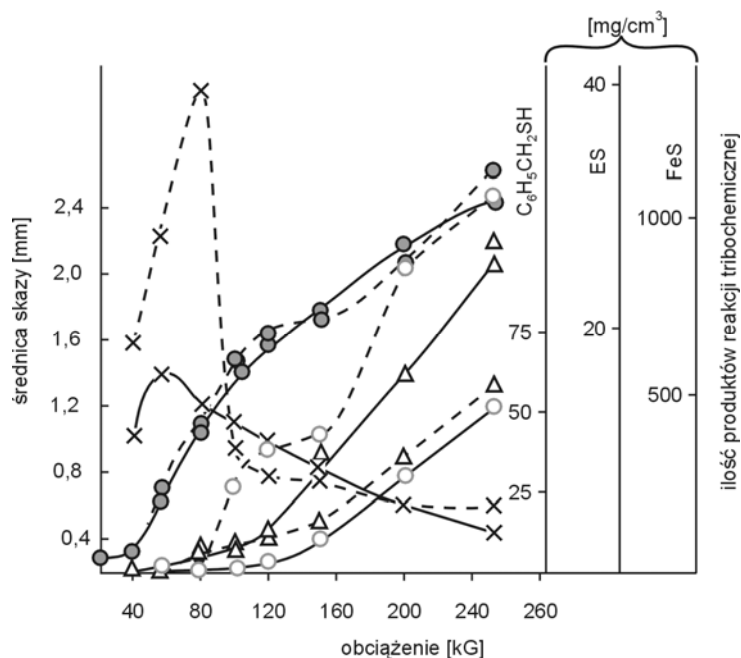
Wpływ innych dodatków uszlachetniających na właściwości tribologiczne i tworzenie tiolu benzyloвого, siarki elementarnej oraz siarczku żelaza z disulfidu dibenzylowego były badane przy stałym stężeniu DBDS [384]. Dodatki współzawodniczą z DBDS w procesie adsorpcji na powierzchni tarcia. Efektem tego powinno być obniżenie ilości tworzonej siarki, tiolu i siarczku żelaza. Wyraźnie jest to widoczne, gdy drugim dodatkiem są ZDTP, chlorowana parafina i sulfonian baru.

Inne badane dodatki wykazywały pewne anomalie: zwiększanie ilości tworzonego tiolu, przy wyższych obciążeniach, obserwowano w przypadku, gdy dodatkiem towarzyszącym były 2,6-ditertbutylo-4-metylofenol, difenylamina, *n*-oktadecylamina i imid kwasu alkilobursztynowego. Grupy aminowe imidu powodują nukleofilowe rozerwanie wiązania disulfidowego z utworzeniem zwiększonej ilości tiolu według reakcji:



Nieznaczny wzrost ilości powstającego siarczku żelaza, obserwowany przy niskich obciążeniach, tłumaczyć można aktywacją siarki elementarnej przez grupy aminowe (pierwszorzędowe i drugorzędowe), w wyniku której powstają politioabisaminy i siarkowodór (według reakcji (386) i (387)). Wzrost stężenia FeS na powierzchni tarcia występuje przy obniżeniu stężenia siarki elementarnej, co potwierdza możliwość wystąpienia reakcji siarki z żelazem.

Imid kwasu alkilobursztynowego zmniejsza bardzo silnie ilość powstającego siarczku żelaza w całym zakresie badanych obciążeń, mimo że zawiera w swojej cząsteczce grupy aminowe aktywujące siarkę elementarną i powstaje więcej tiolu zgodnie z reakcją (389) (rys. 144).



Rys. 144. Wpływ imidu kwasu alkilobursztynowego w układzie binarnym z DBDS na zużycie ● i ilości produktów siarkowych reakcji tribochemicznych: siarczek żelaza ○, tiol benzylowy △, siarka elementarna ×, wyniki dla roztworu DBDS bez dodatku - - [384]

Ponieważ reakcja tworzenia siarczku żelaza zachodzi na powierzchni tarcia, prawdopodobnie duże zaadsorbowane na niej cząsteczki imidu obniżają stężenia powierzchniowe DBDS i tiolu, a zatem tiozwiązki reagują w ograniczonym zakresie z żelazem powierzchni tarcia. Prawie całkowite zatrzymanie reakcji tworzenia tiolu i FeS i bardzo duże obniżanie stężenia siarki w oleju w obecności bardzo silnie polarnego alkilobenzosulfonianu baru jest prawdopodobnie spowodowane również jego dużą adsorpcją na powierzchni tarcia i niskim stężeniem powierzchniowym DBDS.

Olej zawierający układ dodatków: diizobutyloдитiofosforan cynku i disulfid dibenzylowy zachowuje się w procesie tarcia podobnie jak olej zawierający tylko ditiofosforan, prawdopodobnie na skutek adsorpcji głównie ditiofosforanu na powierzchni tarcia. Adsorpcja diizobutyloдитiofosforanu cynku w obecności disulfidu dibenzylowego na proszku żelaza z roztworu *n*-heksadekanowego jest obniżona nieznacznie [272].

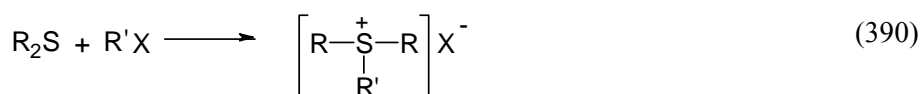
Układy binarne dodatków zawierających DBDS i jeden ze związków chlorowcoorganicznych: heksachloroetan, chlorek benzylu i chlorowaną parafinę (40% chloru) wykazują silny synergizm przeciwzużyciowy i przeciwzatarciowy. Wszystkie te związki bardzo silnie obniżają ilości utworzonych w reakcjach tribochemicznych DBDS, siarki, tiolu i FeS. Chlorowana parafina o zawartości chloru 70% wykazuje tylko nieznaczny synergizm przeciwzużyciowy.

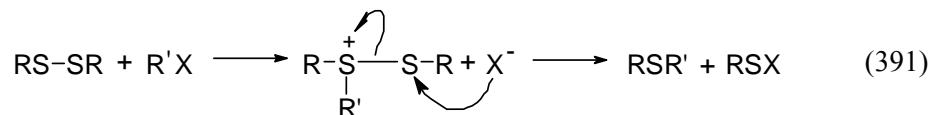
Chloroparafina 40-procentowa wykazuje bardzo silny synergizm przeciwzużyciowy i przeciwzatarciowy, obniża stężenia siarki i tiolu w roztworze i ilość FeS na powierzchni tarcia do zera.

Bardzo silny synergizm przeciwzużyciowy i przeciwzatarciowy wykazuje w badaniach na aparacie czterokulowym układ binarny zawierający obok DBDS heksachloroetan i chlorek benzylu [385]. Stwierdzono większe obniżenie stężenia siarki elementarnej i tiolu benzylowego w roztworze węglowodorowym oraz siarczku żelaza na powierzchni tarcia, w porównaniu z innymi badanymi związkami chloroorganicznymi, które nie wykazują tak silnego efektu synergizmu przeciwzużyciowego i przeciwzatarciowego. 1,4-dichlorobutan i chlorobenzen wykazują bardzo słabe efekty synergistyczne.

Zdolność wychwytu egzoelektronu przez halogenki organiczne jest zróżnicowana; utworzony z rozpadu anionorodnika anion chlorkowy reaguje z tiorodnikami i disulfidami, tworząc wiele związków tiochloroorganicznych.

Mc Carroll i współpracownicy [386] sugerują, iż synergizm właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych układów binarnych disulfidów i organicznych związków chloru wynika z faktu, że utworzone na początku reakcji sole żelaza katalizują reakcje pomiędzy dodatkami uszlachetniającymi a powierzchnią. Badania reakcji dodatków siarkowych z chlorkiem żelaza i dodatków chlorowych z siarczkiem żelaza wykazały, że następuje bardzo wyraźna wymiana jonu siarczkowego z siarczku żelaza na jon chlorkowy, tylko w przypadku układu z chlorkiem benzylu. W pozostałych badanych przypadkach stopień wymiany jest o wiele mniejszy. Efektywność działania dodatków uszlachetniających w procesie tarcia zależy od ich reaktywności chemicznej i siły wiązania C–S i C–Cl, ale siła wiązania może być zmieniona przez wzajemne chemiczne oddziaływanie. W wyższych temperaturach pomiędzy halogenkami alkilowymi oraz mono- i disulfidami zachodzą następujące reakcje, które są katalizowane chlorkiem żelaza:



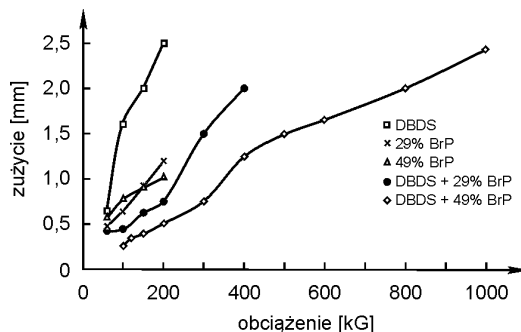


Monosulfidy tworzą jon sulfoniowy, natomiast w przypadku disulfidów tworzy się kilka pochodnych, które mogą podwyższać reaktywność układu dodatków i efektywność tribologicznego środka smarowego. Innym wytłumaczeniem synergizmu może być zwiększenie aktywności każdego dodatku z układu, w stosunku do soli żelaza utworzonej z drugiego dodatku, w porównaniu z aktywnością dodatków w stosunku do samego żelaza. Jak widać, mamy do czynienia z serią reakcji, które mogą występować również w strefie tarcia. W układzie binarnym zawierającym chlorowaną parafinę i polisulfid di-*t*-nonylu, stężenie powierzchniowe chloru jest minimalnie wyższe niż dla samej chlorowanej parafiny, natomiast kształt krzywej stężenia w głąb powierzchni jest podobny. Stężenie powierzchniowe siarki jest jednak niższe niż dla samego polisulfidu.

Wiązanie S-S ulega stosunkowo łatwo rozerwaniu pod wpływem różnych czynników występujących w procesie tarcia. Chlor, z chlorowcopochodnych, może w reakcji elektrofilowej zastępować atomy siarki; wynik tej reakcji zależy od takich czynników, jak środowisko reakcji, temperatura i obecność katalizatora. Również pod wpływem ciepła oraz światła wiązanie to może ulec rozerwaniu do wolnych rodników. Wiązanie C-S jest trwalsze, dysocjacja tego wiązania nie zachodzi tak łatwo, jednak ekstremalne warunki, jakie mogą panować podczas procesu tarcia, powodują pękanie i tego wiązania.

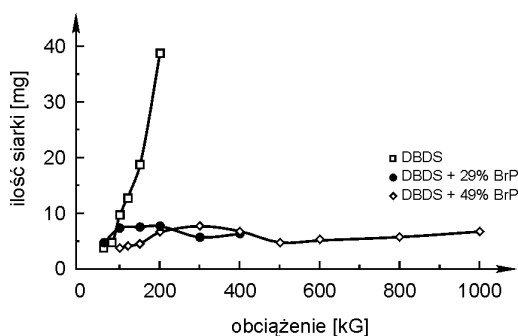
Generalnie malejącą efektywność obu dodatków można uszeregować następująco: III-rzędowe > II-rzędowe > I-rzędowe > aryłowe. Chemiczna reaktywność badanych związków jest w bardzo dobrej zgodności z ich skutecznością w działaniu tribologicznym. Związki bromu (bromek benzylu, bromowane parafiny) wykazują dużo lepszy synergizm przeciwzużyciowy i przeciwzatarciowy w parze z DBDS w porównaniu z analogicznymi pochodnymi chloru [387], ponieważ energia dysocjacji wiązania węgiel – brom jest niższa niż węgiel – chlor, więc bromowęglowodory będą łatwiej reagowały z powierzchnią tarcia. Również większa średnica atomu bromu w porównaniu z atomem chloru zwiększa prawdopodobieństwo wychwycenia przez cząsteczkę zawierającą brom egzoelektronu emitowanego z powierzchni tarcia.

Rzeczywiście synergizm przeciwzużyciowy i przeciwzatarciowy wzrasta z zawartością bromu w cząsteczce bromowanej parafiny (rys. 145).

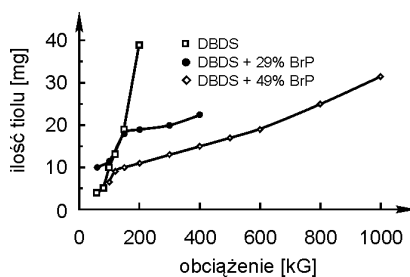


Rys. 145. Zależność zużycia powierzchni tarcia od obciążenia dla układów pojedynczych i binarnych DBDS i bromowanych parafin [387]

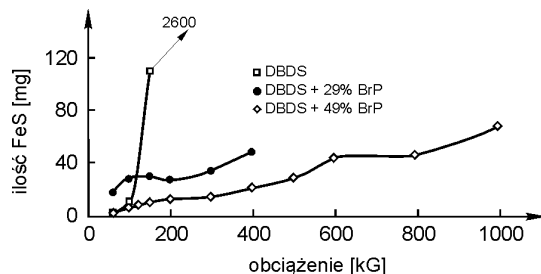
Rysunki 146–148 przedstawiają wykresy z badań przeprowadzonych na aparacie czterokulowym przy różnym obciążeniu i dla czasu tarcia – 1 min dla roztworów o tym samym stężeniu DBDS i o różnych stężeniach bromowanej parafiny (29 i 49% bromu). Podobnie jak 40% chlorowana parafina, bromowane parafiny zmniejszają stężenie siarki i tiolu w oleju i siarczku żelaza na powierzchni metalu, co widać wyraźnie na prezentowanych wykresach.



Rys. 146. Zależność ilości siarki elementarnej powstałej podczas procesu tarcia od obciążenia dla układów binarnych DBDS i bromowanych parafin



Rys. 147. Zależność ilości tiolu powstałego podczas procesu tarcia od obciążenia dla układów binarnych DBDS i bromowanych parafin



Rys. 148. Zależność ilości siarczku żelaza powstałego podczas procesu tarcia od obciążenia dla układów binarnych DBDS i bromowanych parafin

Na podstawie tych i innych wyników badań można zaproponować prawdopodobny mechanizm synergistycznego działania układów binarnych zawierających DBDS i halogenowęglowodory. Halogenki alkilowe i arylove w rozpuszczalnikach niepolarnych wychwytyją elektrony emitowane z metalowej powierzchni tarcia według reakcji:



Duża reaktywność anionu chlorkowego powoduje jego reakcję z metalem na powierzchni tarcia, z utworzeniem się warstewki halogenku na powierzchni metalu. Disulfidy, chociaż w mniejszym stopniu, również wychwytyją elektrony, tworząc nietrwały anionorodnik według reakcji:



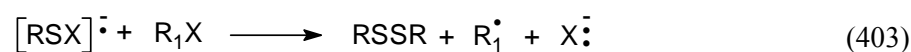
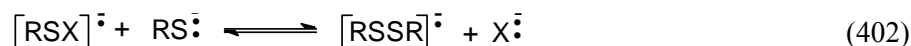
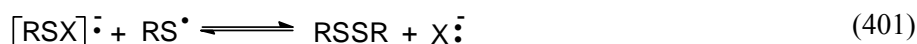
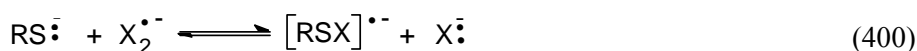
Wzrost temperatury na powierzchni tarcia powoduje wolnorodnikowy rozkład dodatków według reakcji:



oraz reakcje rozpadu disulfidu dibenzylu:



W strefie tarcia mogą przebiegać następujące reakcje pomiędzy utworzonymi wolnymi rodnikami i anionami:

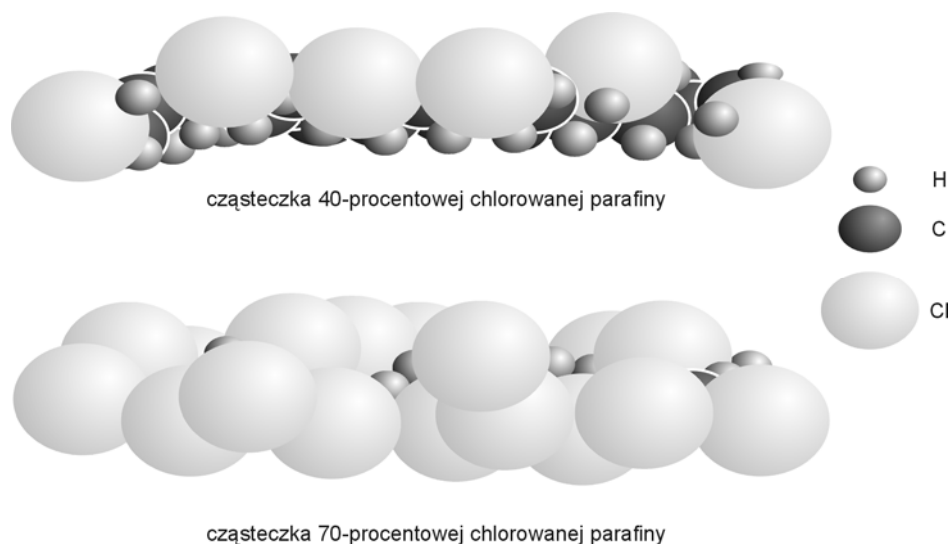


Przeniesienie elektronu z anionorodnika disulfidu do organicznego związku chloru lub bromu tłumaczy zwiększoną reaktywność halogenków oraz występowanie efektu synergistycznego. Reakcje (402) i (403) wyjaśniają tworzenie się mniejszych ilości siarczku żelaza, tiolu i siarki elementarnej w środku smarowym, przy stosowaniu układu binarnego dodatków, w stosunku do środka smarowego zawierającego tylko disulfid.

Zakładając mechanizm aniono-rodnikowy działania układu binarnego DBDS + dodatek chlorowcoorganiczny, łatwo można wytłumaczyć silne synergistyczne działanie przeciwzatarciowe układu: DBDS + 40-procentowa chlorowana parafina oraz brak tego efektu w przypadku 70-procentowej chlorowanej parafiny.

Cząsteczka o niższej zawartości chloru wychwytyje egzoelektrony i rozpada się na wolny rodnik i anion chlorkowy, zgodnie z reakcją (393), natomiast w przypadku cząsteczki 70-procentowej chlorowanej parafiny nie następuje dysocjatywny wychwyt egzoelektronu, ponieważ ten elektron jest zdelokalizowany na atomach chloru. Rysunek 149 przedstawia cząsteczki obu

chlorowanych parafin – widać, że w cząsteczce 70-procentowej chlorowanej parafiny atomy chloru są tak blisko siebie, że może występować w cząsteczce na atomach chloru delokalizacja egzoelektronu.



Rys. 149. Cząsteczki chlorowanych parafin

Synergizm lub antagonizm działania dodatku tribologicznego może wystąpić w obecności stałych cząsteczek w środku smarowym. Występująca w eksploataowanych olejach silnikowych sadza obniża właściwości przeciwzużyciowe ZDTP. Przyczynę tego antagonizmu najczęściej upatruje się w adsorpcji na powierzchni sadzy cząsteczek ZDTP, co obniża stężenie dodatku w oleju i na powierzchni tarcia [388]. Według innego poglądu, przyczyną jest adsorpcja produktów rozkładu dodatku na sadzy, a nie na powierzchni tarcia [389–391]. Antagonizm przeciwzużyciowy może być spowodowane działaniem ściernym cząsteczek sadzy [392]. ZDTP zaadsorbowany na węglu, już w temperaturze 80 °C ulega chemisorpcji [393], dodatek jest utleniany, powstają produkty identyczne jak w jego reakcji z wodoronadtlenkami (reakcja (170)). Okazało się, że disulfid jest dodatkiem prozużyciowym, na powierzchni węgla utlenia się dalej z wydzieleniem siarki elementarnej. Prawdopodobnie zaadsorbowana na sadzy siarka jest aktywowana przez wolne rodniki występujące na sadzy, anionorodnik siarki łatwo reaguje z żelazem do siarczku żelaza [394]. Zgodnie z wynikami Roundsa, na powierzchni tarcia w układzie binarnym sadza + ZDTP występują duże ilości siarki [395], na pewno w postaci siarczku żelaza, co potwierdza zwiększoną zdolność ZDTP do tworzenia w obecności sadzy siarczku żelaza, który jest ścierany z powierzchni tarcia przez cząsteczki sadzy.

11. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I TRIBOLOGICZNE ORAZ REAKCJE TRIBOCHEMICZNE MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

Materiały ceramiczne i ich kompozyty zostały omówione szczegółowo w rozdziale 6.2.1, a także w mniejszym zakresie w rozdziale 4. oraz przy omawianiu zjawisk fizykochemicznych występujących w styku tarciovym (rozdz. 7), np. emisji elektronów z powierzchni tarcia z udziałem powierzchni ceramicznych. Zastosowanie materiałów ceramicznych ciągle rośnie ze względu na ich zalety eksploatacyjne; w ostatnich latach obserwuje się rozwój badań tribologicznych tych materiałów i ich zastosowań, jak również bardzo dużą dynamikę rozwoju materiałów hybrydowych – materiałów składających się z cienkich warstw organicznych na powierzchniach ceramicznych. Ceramiki o znaczeniu „high – tech”, *high-tech* w przeciwieństwie do klasycznych ceramik, są w większości związkami czystymi: Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC , ZrO_2 . Obecność wiązań kowalencyjnych powoduje, że są one twarde nawet w wysokich temperaturach. Twardość, niski ciężar właściwy, stabilność, wysoka temperatura – przemawiają za stosowaniem ceramik jako materiałów konstrukcyjnych.

11.1. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

Materiały ceramiczne ze względu na rodzaj występujących w nich wiązań dzielimy na:

- metaliczne – obejmujące związki pierwiastków grup przejściowych (Ti, Zr, V, Mo, Hf, Ta, Nb, W, Cr) z borem, węglem i azotem;
- kowalencyjne – obejmujące niemetale (bor, węgiel, azot) związane kowalencyjnie z glinem, krzemem i borem; do grupy tej należy też diament;
- jonowe – zaliczamy tu tlenki glinu, chromu, tytanu, cyrkonu, hafnu, toru, berylu i magnezu.

Materiały ceramiczne są bogato zróżnicowane chemicznie, więc i reakcje tribochemiczne z ich udziałem przebiegają różnorodnie. Ze względu na silne wiązania między atomami są one bardzo odporne na korozję, utlenianie i wysoką temperaturę. Pomimo dużej odporności na chemiczne działanie

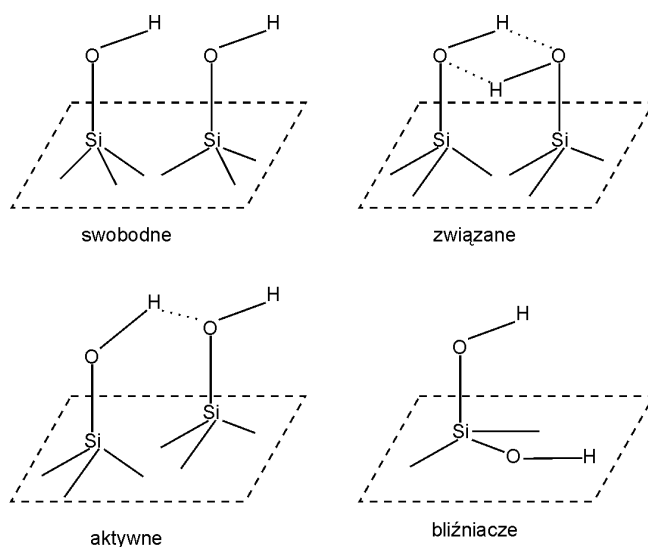
występującej w szerokim zakresie temperatur, materiały ceramiczne są całkiem aktywne chemicznie w procesach tarcia i zużycia.

Chemiczne właściwości materiałów ceramicznych są określone przez ich strukturę elektronową; materiały te są nieprzewodzące, z dużą przerwą energetyczną pomiędzy całkowicie zapełnionymi pasmami walencyjnymi i pustymi pasmami przewodnictwa. Reakcje chemiczne materiałów ceramicznych przebiegają zwykle z udziałem przeniesienia elektronu do lub od adsorbatów. Z tego powodu ich chemiczne współdziałanie z otaczającym środowiskiem jest zdominowane przez przeniesienie elektronu. Większość materiałów ceramicznych można uważać jako kwasy i zasady Lewisa, gdzie zasady są donorami, a kwasy akceptorami elektronów w tworzeniu produktów albo adduktów. Pasma wzbronione wpływa na rodzaj reakcji cząsteczek. Kiedy pasmo wzbronione jest duże, reakcje przebiegają między dodatnio naładowanymi jonami ze słabo nakładającymi się orbitalami. Noszą one nazwę reakcji kwasowo-zasadowych „twardych”. Kiedy pasmo wzbronione jest małe, orbitale są rozmyte i tworzą przeważnie wiązania kowalencyjne charakterystyczne dla miękkich zasad i kwasów Lewisa.

Węgliki, tlenki, azotki metali są chemicznie obojętne, tworzą sieci krystaliczne kowalentne lub jonowe. Tlenki krzemu, glinu, tytanu i cyrkonu posiadają na powierzchni grupy OH związane z metalem. Na powierzchni tlenków (np. tlenek krzemu) znajdują się w zasadzie dwa rodzaje grup hydroksylowych.

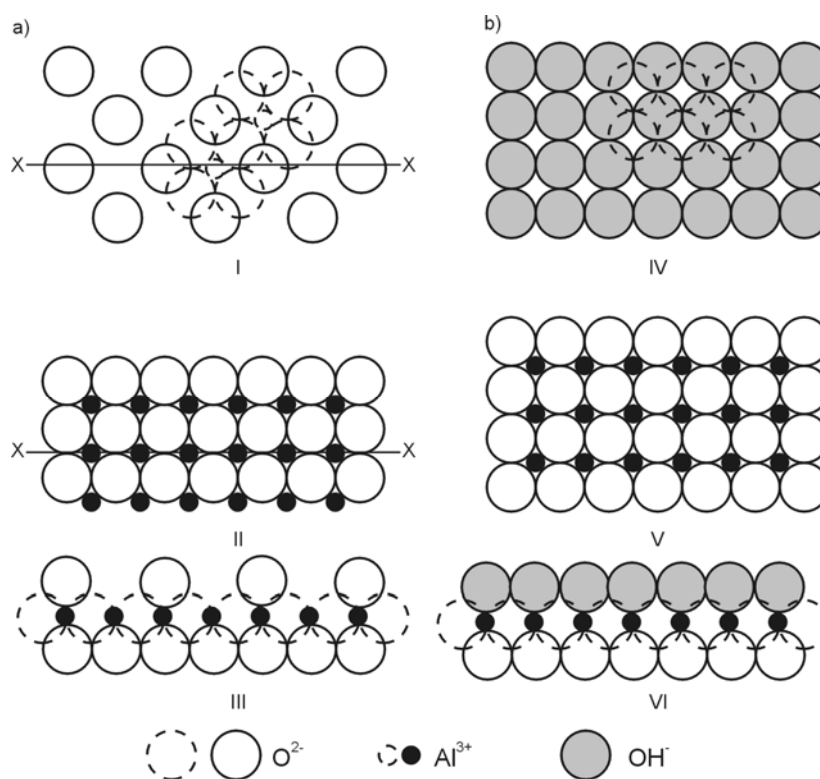
1. Swobodne (izolowane) grupy OH – odległość do najbliższych grup OH wynosi 0,5–0,52 nm.

2. Związane grupy OH – należące do sąsiednich atomów krzemu; odległość pomiędzy najbliższymi grupami OH wynosi 0,25–0,26 nm i dlatego mogą one oddziaływać na siebie, tworząc wiązania wodorowe (rys. 150) [395].



Rys. 150. Rodzaje grup hydroksylowych występujących na powierzchni żelu krzemionkowego; związane i aktywne grupy OH występują w przypadku deformacji sieci krystalicznej lub zakrzywienia powierzchni [395]

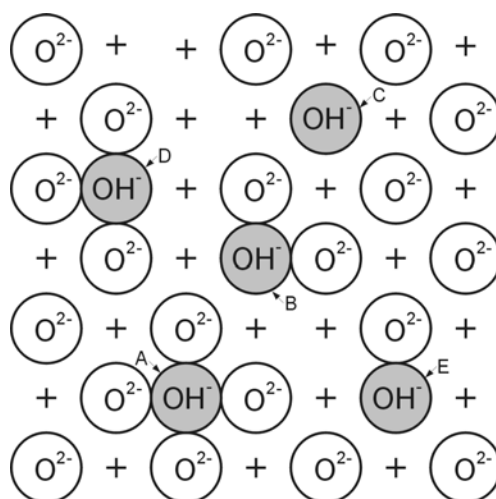
Ponadto mogą występować jeszcze grupy aktywne, w których jeden z dwóch protonów związanych grup hydroksylowych nie bierze udziału w wiązaniu wodorowym na skutek odpowiedniego ich ułożenia przestrzennego. Z tego powodu aktywność takich związanych grup OH jest większa aniżeli grup swobodnych. Rozróżnia się jeszcze czwarty rodzaj grup hydroksylowych – tzw. bliźniacze związane z tym samym atomem krzemu (rys. 150). Umieszczenie grup hydroksylowych na powierzchni tlenku ceramicznego, przykładowo tlenku glinu, można analizować, korzystając z modelu powierzchni podanego przez Petriego [396] (rys. 151).



Rys. 151. Model powierzchni idealnej tlenku glinu typu spinelu według Petriego [396]: a) powierzchnia odwodnionego tlenku glinu: I – powierzchniowa sieć jonów tlenowych pozostałych po usunięciu wody, II – następna niżej leżąca płaszczyna, III – prostopadły przekrój powierzchni; b) uwodniona powierzchnia tlenku glinu: IV – powierzchniowa warstwa jonów, V – następna niżej leżąca płaszczyna, VI – prostopadły przekrój powierzchni; linia przerywana – jony z warstwy n

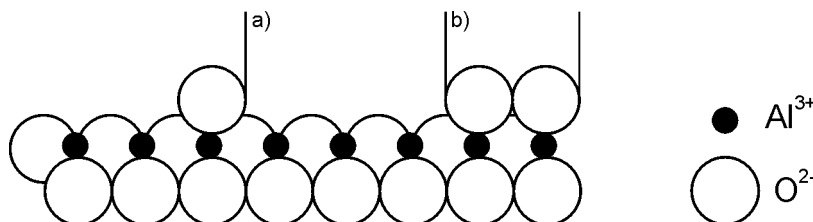
Woda z tlenkiem glinu tworzy chemisorbowaną monowarstwę, w której każda cząsteczka wody związana jest z dwoma powierzchniowymi jonami tlenu. W temperaturze 573 K następuje usunięcie dużej części zaadsorbowanej wody oraz reakcja pozostałych cząsteczek wody z powierzchnią, prowadząca do

powstania powierzchniowych zjonizowanych grup (jonów) OH. Tlenek glinu ogrzany w próżni w temperaturze 673 K ma jeszcze ok. 6 jonów OH⁻ na 1 nm² powierzchni. Dalsze ogrzewanie do temperatury 1073 K i powyżej usuwa z powierzchni tlenku glinu wszystkie jony hydroksylowe. W temperaturze wyższej od 1273 K powstaje nieaktywna forma tlenku glinu α -Al₂O₃. W niskich temperaturach w obecności pary wodnej na powierzchni Al₂O₃ może utworzyć się całkowicie zapełniona monowarstwa jonów OH⁻. Podczas dehydratacji sąsiednie jony OH⁻ łączą się, lecz tylko 2/3 jonów OH⁻ może być usunięte (w postaci pary wodnej) bez naruszenia lokalnego uporządkowania. Dalsza dehydratacja wywołuje bezładne rozłożenie jonów tlenu na powierzchni Al₂O₃. Po usunięciu tych par jonów OH⁻ powstaje powierzchnia przedstawiona na rys. 152. Pozostałe jony hydroksylowe pokrywają ok. 10% powierzchni tlenku glinu. Z sąsiadującymi jonami tlenu tworzą one pięć typów centrów aktywnych (od A do E), jak to przedstawiono na tym rysunku. Typ A jest najbardziej zasadowym, zaś typ C najbardziej kwasowym centrum aktywnym.



Rys. 152. Model powierzchni tlenku glinu po silnej dehydratacji [395]

Na powierzchni tlenku glinu mogą występować dwa typy defektów. Pierwszy z tych defektów powstaje wskutek braku w warstwie powierzchniowej dwóch lub więcej jonów tlenu. W miejscu takim anormalne jest wyekspozowanie jonów glinowych (rys. 153a). Zgromadzenie dodatnich ładunków czyni z tego rodzaju miejsca na powierzchni akceptor elektronów – kwas Lewisa. Drugi rodzaj defektu powierzchni tlenku glinu spowodowany jest zajęciem miejsca powierzchniowo przez dwa lub więcej jonów tlenu (rys. 153b). Defekty te mają charakter elektronodonorowy (zasady Lewisa).



Rys. 153. Defekty powierzchni tlenku glinu ogrzanego w temperaturze 773 K:
a) elektronoakceptorowe, b) elektronodonorowe [395]

W pewnych przypadkach może nastąpić wymiana jonów glinowych na jony wodorowe – są to tzw. protonowe defekty powierzchni. Na powierzchni Al_2O_3 istnieją cztery zasadnicze rodzaje miejsc aktywnych:

- 1) jony Al^{3+} (kwasowe),
- 2) jony O^{2-} (zasadowe),
- 3) zjonizowane grupy OH (zasadowe),
- 4) protonowe defekty (elektronoakceptorowe).

Większość substancji adsorbują się na jonach Al^{3+} , wokół których występuje silne dodatnie pole elektryczne. Szczególnie silnie adsorbują się na nich cząsteczki ulegające polaryzacji (węglowodory nienasycone, aromatyczne). Słaba lokalizacja kwasowych miejsc aktywnych (rozproszona) na tlenku glinu powoduje bardziej selektywną adsorpcję różnych węglowodorów aromatycznych. Przyczyną słabej lokalizacji tego rodzaju substancji na tlenku glinu jest sama struktura warstwy powierzchniowej tego adsorbentu – silne i słabe, w stosunku do danego adsorbentu, miejsca aktywne są rozłożone regularnie, tworząc na powierzchni szeregi (patrz rys. 151). Wobec tego cząsteczki nie zawierające grup zlokalizowanych adsorbują się wzdłuż szeregów miejsc aktywnych na powierzchni tlenku glinu, oddziałując ze wszystkimi najbliższymi miejscami aktywnymi. Dlatego też cząsteczki o budowie liniowej są silniej lokalizowane na powierzchni tlenku glinu, aniżeli cząsteczki o budowie nieliniowej.

Na aktywnych miejscach o charakterze zasadowym adsorbują się cząsteczki mające jedną lub więcej grup kwasowych, ponieważ grupy kwasowe są silnie lokalizowane na tych miejscach. Na protonowych defektach powierzchni adsorbują się takie same cząsteczki, jak na miejscach o charakterze kwasowym.

Grupy hydroksylowe na powierzchni tlenku glinu odgrywają w procesie adsorpcji mniejszą rolę. Świadczy o tym fakt, że własności adsorbujące tlenku glinu wzrastają wraz ze wzrostem temperatury aktywacji od 273 do 1273 K, podczas gdy w temperaturze 1073 K obserwuje się całkowity zanik grup hydroksylowych na jego powierzchni.

Powierzchniowa adsorpcja i reaktywność są determinowane przez obecność na powierzchni kationów i anionów oraz miejscowej koordynacji. W obecności

tleny i wody z powietrza na powierzchni zachodzi ich dysocjacyjna adsorpcja i wtedy tlen występuje w grupie hydroksylowej. Tlen powierzchniowy w największym stopniu wpływa na chemię tlenkowych powierzchni. Wielkość i gęstość ładunków tlenowych warstwy powierzchniowej są wówczas znacznie niższe niż ich wartości w masie. Zmniejszenie gęstości ładunku na tlenowej warstwie powierzchniowej zmniejsza jej zasadowość, co powoduje, że powierzchnia jest bardziej kwaśna niż czysta powierzchnia tlenkowa. Kation tlenku wpływa na właściwości powierzchni poprzez moderowanie gęstości ładunku powierzchniowego tlenu.

Każde miejsce powierzchni ceramicznych ma inne gęstości ładunku i reaktywność. Obecność obu kwasowych i zasadowych miejsc na tej samej powierzchni jest przyczyną katalitycznego działania powierzchni tlenkowych.

W oddziaływaniu wody na tlenki ceramiczne powstają na nich ładunki wynikające z obecności grupy hydroksylowej. SiO_2 działa jako kwas Arrheniusa, a woda odpowiednio jako zasada Arrheniusa. Ustalony pH wody zmienia równowagę współoddziaływania i ładunek powierzchni. Ładunek powierzchni jest zerowy, jeśli pH wynosi 1,2÷4, co oznacza, że krzemionka jest znacznie bardziej kwaśna niż woda. Al_2O_3 ma punkt ładunku zerowego przy pH 8÷8,5, co oznacza, że jest amfoteryczny i słabo zasadowy. MgO jest bardzo zasadowy, bo punkt ładunku zerowego występuje przy pH 12. Dla tlenku cyrkonu o liczbie koordynacyjnej 8 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ punkt ładunku zerowego występuje również przy pH 12, a przy liczbie koordynacji 7 wyliczona wartość zerowego ładunku powierzchni wynosi 8,5÷9.

Bardzo dużo informacji o właściwościach fizykochemicznych, tribologicznych i o reakcjach tribochemicznych jest zawartych w pracy [397].

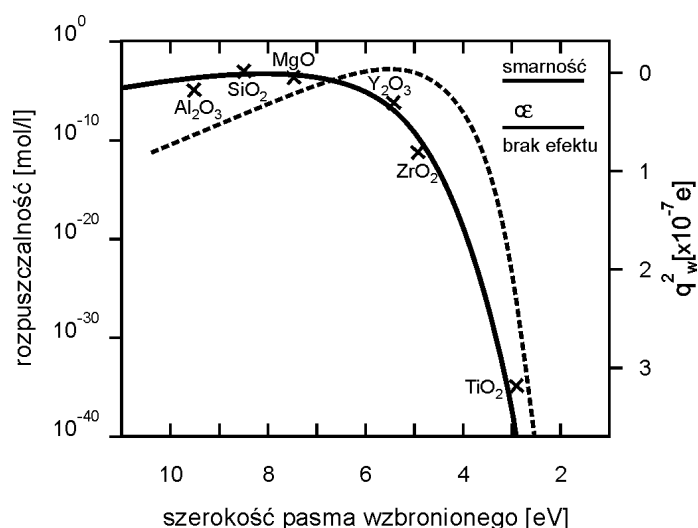
Rozpuszczalność tlenków ceramicznych w wodzie jest zależna od szerokości pasma wzbronionego (rys. 154). Na rysunku rozpuszczalność w mol/l przedstawiają punkty (\times), natomiast obliczone wartości (kwadrat) ładunku dipolu utworzonego przez addukt (linia ciągła).

Podczas reakcji na powierzchni ładunek przeniesiony z zasady do kwasu tworzy moment dipolowy adduktu powstającego z reakcji wody z tlenkiem ceramicznym; wartości tych momentów obliczone zostały w pracy [399].

Na tym samym rysunku przedstawione są wartości obliczonego kwadratu ładunku dipolu adduktu (linia przerywana) dla reakcji węglowodorów z powierzchnią tlenku.

Rozpuszczalność tlenków rośnie ze wzrostem szerokości pasma wzbronionego. Ze zmniejszeniem energii pasma zabronionego zwiększa się zasadowość powierzchni i wielkość momentu dipolu powstającego adduktu. Zależność obliczonych wartości momentu dipolowego adduktu utworzonego na powierzchni tlenkowych ceramiki z węglowodorami od wielkości energii pasma wzbronionego jest podobna jak dla adduktów utworzonych z wodą. Występuje lekkie przesunięcie minimum momentu dipolowego, jak również największych

jego wartości w stronę mniejszych wartości pasma wzbronionego. Stąd np. znaczna adsorpcja i bardzo niska rozpuszczalność w węglowodorach występują dla tlenku itru.



Rys. 154. Zależność rozpuszczalności materiałów ceramicznych w wodzie (x) i obliczonego kwadratu ładunku dipolu tworzonych adduktów (linia ciągła) i dla zaadsorbowanego węglowodoru (C-H) (linia przerywana) od szerokości pasma wzbronionego (stanów separacji HOMO i LUMO)

Jony kwaśne, np. PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} i CrO_4^{2-} są aktywne na powierzchni większości tlenków. SO_4^{2-} i NO_3^- również adsorbują się, ale równowaga adsorpcyjna ustala się wolniej. Organiczne związki z tymi grupami silnie reagują z powierzchniami tlenków przez jon kompleksowy i są silnie związane z powierzchnią.

Grupy hydroksylowe powierzchniowe występujące na tlenkach ceramicznych reagują z wieloma związkami chemicznymi w niewysokich temperaturach, tworząc szeroką gamę hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych.

11.2. WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

Tarcie z udziałem materiałów ceramicznych w powiązaniu z oddziaływaniem ze środowiskiem (środek smarowy, atmosfera) indukuje:

- tworzenie warstwy powierzchniowej zmniejszającej zużycie;
- rozpuszczanie się w środowisku – zużycie chemiczne;

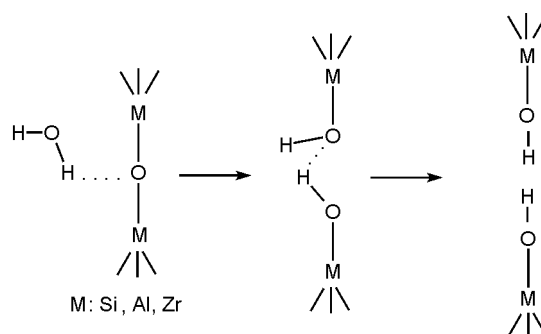
- chemisorpcję, graniczne smarowanie cząsteczkami węglowodorów lub innych związków;

- chemicznie indukowane pęknięcia powodujące zużycie.

W obecności tarcia zachodzą reakcje tribochemiczne już w temperaturze pokojowej, a bez tarcia wymagana jest temperatura ponad 800 K.

Podczas eksploatacji materiałów ceramicznych szybko zauważono, że woda ma poważny wpływ na tarcie niesmarowanych i smarowanych powierzchni. Wzrost wilgotności atmosfery zmniejsza lub zwiększa szybkość zużycia materiału ceramicznego nawet o dwa rzędy wielkości. Woda z materiałami ceramicznymi tworzy powłoki powierzchniowe obniżające zużycie [398], jest chemisorbowana [398, 400]. Chemiczna forma zużycia spowodowana jest rozpuszczaniem materiału w wodzie [401, 402] i chemicznym rozerwaniem wiązań w sieci materiału, które zwiększa zużycie.

Model rozerwania wiązań sieci materiału przedstawiony jest na rys. 155. W pierwszym etapie wodór pochodzący z wody tworzy wiązanie wodorowe z tlenem tlenku ceramicznego. W drugim etapie na skutek naprężeń wiązania M–O–M następuje reakcja, elektron z atomu tlenu wody jest przeniesiony do M z jednoczesnym przeniesieniem protonu do –OM. W ostatnim etapie słabe wiązanie wodorowe pęka i następuje całkowite rozerwanie wiązania M–O–M.



Rys. 155. Model rozrywania wiązań tlenków w warunkach tarcia [404]

Zmniejszenie zużycia następuje pod wpływem tribochemicznego utleniania Si_3N_4 [398]; obserwuje się:

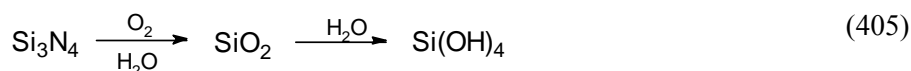
- wysokie zużycie w tarciu w suchym argonie, powierzchnia jest chropowata, naciski są wysokie;

- spadek zużycia o dwa rzędy wielkości w obecności pary wodnej: powierzchnia tarcia jest gładka;

- minimum zużycia przy: 90% względnej wilgotności w argonie i 50% względnej wilgotności w powietrzu; na powierzchni tarcia występuje warstwa amorficznej krzemionki.

Zarówno SiC jak i Si₃N₄ reagują wolno z powietrzem i wodą dając chemicznie bardziej stabilne tlenki. Ponadto w czasie otrzymywania SiC i Si₃N₄ dodaje się tlenków, które dodatkowo powodują, że węgiel i azotek krzemu upodabniają się swoimi właściwościami do tlenków. Mają nawet identyczny z krzemionką punkt ładunku zerowego. Uważa się je za miękkie kwasy Lewisa.

Zużycie Si₃N₄ w obecności pary wodnej maleje około 100 razy, a utlenianie rośnie ok. 1000 razy, ale przy temperaturze powierzchni ponad 1000 K. Utworzona w wyniku utleniania na powierzchni azotku warstwa SiO₂ utrudnia dalszy proces utleniania; szybkość utleniania zależy od dyfuzji przez nią tlenu do azotku krzemu. Utlenianie i zużycie przez rozpuszczanie zachodzi tylko w strefie tarcia. Rozpuszczanie materiałów ceramicznych polega na tworzeniu w reakcji z wodą rozpuszczalnych w niej związków, np. azotek krzemu najpierw się utlenia do SiO₂, który reaguje z wodą do utworzenia rozpuszczalnego w wodzie kwasu krzemowego według reakcji:



Reakcje te zachodzą tylko na wierzchołkach nierówności powierzchni. Spektroskopia Augera i SEM dowodzi, że powierzchnia tarcia Si₃N₄ pokryta jest gładką warstwą SiO₂. Niskie tarcie i zużycie zachodzi w pewnym optymalnym zakresie, kiedy to reakcje tribochemiczne wpływają na proces utleniania Si₃N₄, a siły ścinające są na tyle małe, że nie dochodzi do nadmiernego niszczenia warstwy protekcyjnej. Wzrost obciążenia i prędkości ślizgania prowadzi do gwałtownego wzrostu tarcia i zużycia. Osiąganie niskich współczynników tarcia ($\mu \approx 0,05$) i mniejszych możliwe jest w następstwie wygładzenia powierzchni tarcia.

Rozpuszczanie powierzchni wierzchołków nierówności powoduje wygładzanie powierzchni, co prowadzi do zmniejszenia nacisków jednostkowych i pojawienia się smarowania hydrodynamicznego. W przypadku SiC również obserwuje się rozpuszczanie powstającego SiO₂ w wodzie, ale tarcie hydrodynamiczne nie występuje, ponieważ ze względu na niższą odporność na pęknięcia SiC niż Si₃N₄ dochodzi do lokalnych pęknięć i wzrostu zużycia powierzchni tarcia [400]. Hydroliza Si₃N₄ przebiega z udziałem egzoelektronów, powierzchnia tarcia emituje elektron stając się kwasem, a cząsteczka dodatku po jego przyłączeniu zasadą, wówczas zachodzi reakcja kwasu i zasady Lewisa według mechanizmu Kajdasa NIRAM-HSAB [169].

Obecność wody niekoniecznie musi powodować zmniejszenie zużycia. Zużycie Al₂O₃ jest wyższe w wodzie niż w tarcu w powietrzu. ZrO₂ ma większe zużycie o rząd wielkości w czasie tarcia w wodzie w stosunku do tarcia w suchym azocie [400], podczas gdy współczynniki tarcia są równe $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6$

i $\mu_{N_2} = 0,7$. Wzrost zużycia, ustalony na podstawie obserwacji powierzchni tarcia mikroskopem elektronowym, związany jest z międzyziarnowymi pęknięciami, czyli mamy do czynienia z chemisorpcją na mikropęknięciach i ich dalszą propagacją. Zjawisko takie jest szeroko znane w czasie tarcia SiO_2 i szkła w warunkach podwyższonej wilgotności. Powyższa reakcja tłumaczy skłonność materiałów tlenkowych do tworzenia powierzchni wodorotlenkowej. Reakcja ta jest przyspieszana naprężeniami zginającymi i pęknięciami. Pęknięcia powierzchni ZrO_2 obserwuje się nie tylko przy smarowaniu wodą, ale również w obecności parafin. Przy tarcu w parafinach (heksadekan) μ spada w porównaniu do tarcia w suchym N_2 od $\mu = 0,7$ do $\mu = 0,11$, a zużycie w parafinach jest o około 50% wyższe niż w suchym N_2 . Wprowadzenie 0,5-procentowego kwasu stearynowego do heksadekanu powoduje dalsze obniżenie współczynnika tarcia do $\mu \approx 0,09$, ale zużycie rośnie 3-krotnie w porównaniu z tarcem suchym. W przypadku ZrO_2 występuje wyraźne zróżnicowanie pomiędzy formą tetragonalną a sześcienną. Zużycie formy tetragonalnej jest o około 2 rzędy wielkości niższe niż sześcienną. Powierzchnia tlenków znana jest z katalizowania reakcji pęknięcia pierścieni (szczególnie małych i silnie polarnych), pęknięcia wiązań C–C, otrzymywania olefin, krakowania i izomeryzacji. Na powierzchni tlenków może dochodzić do „słabej” chemisorpcji związków z grupami C–H, pomimo ich mniejszej polarności niż związków z grupami O–H, przez co związki te, a szczególnie posiadające nienasycone wiązanie C=C, powinny działać w warunkach tarcia granicznego. Tlenki są uważane jako twarde kwasy Lewisa. SiC ma przerwę elektronową 2,8 eV, a Si_3N_4 – 5,0 eV.

Reakcja wody z Al_2O_3 przebiega wolniej, na powierzchni tworzą się stałe wodorotlenki obniżające opory tarcia i zwiększające szybkość zużycia. Styk tarciowy (1,6–3,7 GPa) indukuje w Al_2O_3 fazowe przemiany z $\alpha-Al_2O_3$ do formy przejściowej, która reaguje z wodą w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu do wodorotlenku glinu, który ma struktury usieciowane i obniża zużycie i współczynnik tarcia [403]. Woda najslabiej reaguje z ZrO_2 ; reakcja zachodzi tylko wtedy, gdy występują wysokie naprężenia mechaniczne, natomiast nie występuje jego rozpuszczanie.

Fosforyny, fosforany, tiofosforyny, ditiofosforany są bardzo dobrymi dodatkami przeciwzużyciowymi i obniżającymi współczynniki tarcia powierzchni tlenku kobaltu [404, 405], azotku krzemu [406, 407] na węglu wolframu [408], tlenków glinu i cyrkonu częściowo stabilizowanego ZrO_2 , węglu krzemu i azotku krzemu [409].

Diament w warunkach wilgotnych wykazuje małe współczynniki tarcia $\mu < 0,1$ w tarcu suchym wobec siebie i wielu innych materiałów [126]. W próżni współczynnik tarcia jest wysoki. Diament nie może być zatem stosowany w przestrzeni kosmicznej. Ze względu na wysoką twardość diament

używany jest do produkcji wiertel. Nie nadaje się do wiercenia w stali, ponieważ w wyniku tribochemicznych reakcji węgiel rozpuszcza się w żelazie.

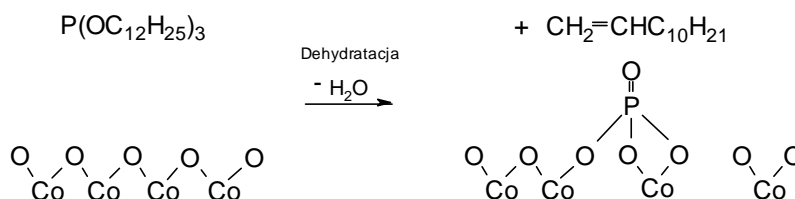
Smarowanie graniczne metali i ich stopów spowodowane jest adsorpcją polarnych grup: kwasowych, alkoholowych i estrowych na powierzchni tarcia. Parafiny ze względu na brak grup polarnych słabo adsorbują się na powierzchniach metalicznych i przy małych prędkościach ślizgania (np. 1 mm/s) dają współczynniki tarcia nawet $\mu = 0,6$. Dla dużej grupy ceramiki parafiny tworzą warstwy graniczne, przez co osiąga się niskie współczynniki tarcia ($\mu \approx 0,12$) [400].

Zjawiska tego nie wyjaśniono; proponuje się rozpatrywanie ceramiki jako kwasy lub zasady i przez to uznaje się, że w wyższych temperaturach może dochodzić do rozerwania wiązania C–C i adsorpcji otrzymanego związku. Brak jest wystarczających na to dowodów.

11.3. REAKCJE TRIBOCHEMICZNE NA POWIERZCHNIACH MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

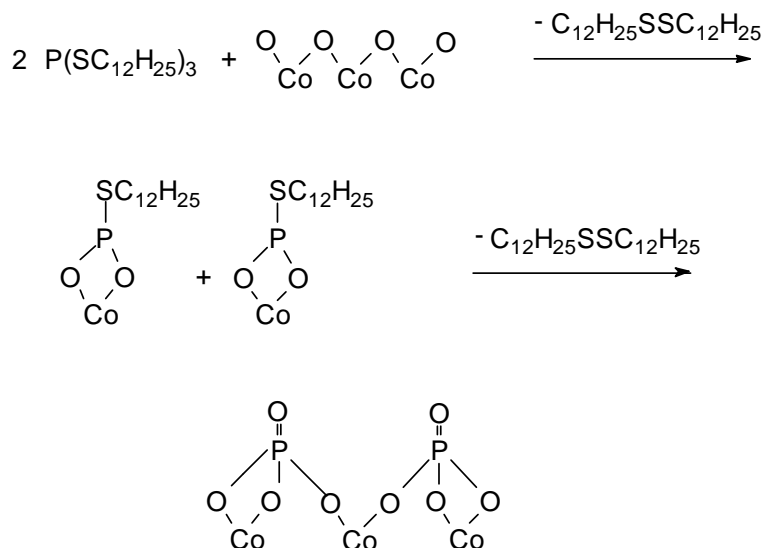
Wzrost efektywności tribologicznej tlenków ceramicznych i azotku krzemu związany jest z reakcją fosforowych i tiofosforowych dodatków z powierzchnią tlenków. Azotek i węgiel krzemu w procesie tarcia utleniają się do tlenku krzemu i ulegają hydrolizie. W wyniku tych procesów na powierzchni występują także grupy hydroksylowe. Tak zmodyfikowana powierzchnia Si_3N_4 i SiC reaguje z dodatkami fosforowymi.

Fosforyny i tiofosforyny w procesie tarcia tlenków ceramicznych rozkładają się do olefin i kwasu fosfinowego, który łatwo utlenia się do kwasu fosforowego. Kwas fosforowy reaguje z powierzchnią tlenku kobaltu, tworząc przez dehydratację fosforan kobaltu. Schematycznie przedstawia to rys. 156 [405].



Rys. 156. Schemat reakcji tribochemicznej fosforynu laurylu na powierzchni tarcia [405]

Tiofosforyny reagują z tlenkiem kobaltu już w temperaturze pokojowej z wydzielaniem disulfidu. Najpierw powstaje tiofosforyn kobaltu, a następnie fosforan kobaltu. Jest to przedstawione na schemacie reakcji (rys. 157) [405].



Rys.

157. Schemat reakcji tribochemicznej tritiofosforanu laurylu na powierzchni tarcia [405]

Fosforan kobaltu wykazywał wysoką zdolność do adsorpcji oleju bazowego (ester pentadekanofluorooktadekanowy); ilość zaadsorbowanego na nim estru jest około 20 razy większa niż na tlenku kobaltu [404].

Według Wei i Yue [407], poprawa właściwości tribologicznych Si_3N_4 w smarowaniu z udziałem ZDTP związana jest zarówno z reakcją tiozwiązków powstałych z rozpadu dodatku (RSH , RSSR , H_2S , RSR , $(\text{RS})_3\text{PS}$) z powierzchniowym tlenkiem krzemu, jak i z powstaniem krzemianu cynku (ZnSiO_3). Bardziej prawdopodobne wydaje się tworzenie warstwy przeciwzużyciowej w reakcji, powstałych w procesie utlenienia i hydrolizy ZDTP, pochodnych estrowych kwasów fosforowych i tiofosforowych, podobnie jak w reakcjach (rys. 156 i 157). Mechanizm ten jest dominujący w smarowaniu tlenków ceramicznych i azotku krzemu [405, 406, 408, 409]. Efektywność przeciwzużyciowa ZDTP jest największa w smarowaniu powierzchni azotku krzemu i maleje zgodnie z przedstawionym szeregiem [409]: $\text{Si}_3\text{N}_4 > \text{stal} > \text{SiC} > \text{tlenek cyrkonu częściowo stabilizowany} > \text{Al}_2\text{O}_3$.

Reakcje tlenków ceramicznych z bardzo polarnymi grupami funkcjonalnymi (hydroksylowa, karboksylowa i aminowa), które mogą dysocjować lub tworzyć wiązania wodorowe, są podobne do ich reakcji z wodą. Kwasy tłuszczowe zmniejszają zużycie i opory tarcia Si_3N_4 , Al_2O_3 i ZrO_2 [405, 409].

W niepolarnych związkach organicznych, takich jak węglowodory parafinowe, wiązanie C–H jest zlokalizowane i polarne, oczywiście nie tak silnie

jak wiązanie O–H. Miękkie i twarde reakcje typu kwas–zasada są możliwe pomiędzy wiązaniem C–H i powierzchnią tlenku, zachodzi słaba chemisorpcja. Jeśli węglowodór posiada nienasycone wiązania, wtedy wiązanie C–H staje się bardziej polarne. Stąd węglowodory parafinowe i nienasycone, w przeciwieństwie do powierzchni metalowych, są adsorbowane dobrze na tlenkach i tworzą trwałą warstwę graniczną. Przykładowo w smarowaniu stali węglowodorami parafinowymi współczynnik tarcia ma wartość około 0,6, podczas gdy w smarowaniu powierzchni tlenków ceramicznych $\mu = 0,12$. Kwaśne miejsca powierzchni ceramicznych są dostatecznie aktywne, aby w podwyższonej temperaturze powodować rozerwanie wiązania C–C w parafinach i adsorbować wolne rodniki. Na powierzchni Al_2O_3 , SiC i Si_3N_4 po procesie tarcia z udziałem par *n*-heksanu i benzenu wykrywano związki polimerowe. Najniższe współczynniki tarcia (0,1) były na Al_2O_3 i Si_3N_4 [410].

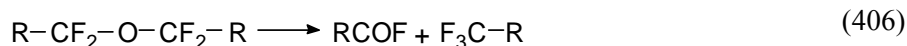
ZDTP i kwasy tłuszczowe adsorbują się silnie na jonowych materiałach ceramicznych, zmniejszając μ przy niskich obciążeniach i prędkościach ślizgania, ale nie adsorbują się one na kowalentnych sieciach krystalicznych (SiC) [411].

Według Gatesa i współpracowników [406], chlorowana parafina, w wyniku reakcji z powierzchnią tarcia, zwiększa zużycie powierzchni tarcia. Układy binarne dodatków uszlachetniających wykazują synergizmy i antagonizmy działania przeciwzużyciowego i przeciwtarciowego (współczynnik tarcia) [409]. Nie są jednak podane mechanizmy wyjaśniające ich działanie.

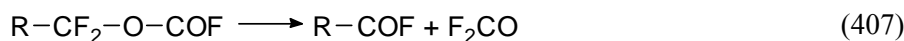
Zastosowanie w smarowaniu wodą powierzchni ceramicznych Si_3N_4 – związku silinizującego powierzchnię – wyraźnie zmniejszyło zużycie powierzchni tarcia azotku krzemu [412]. Utworzone w procesie tarcia Si_3N_4 powierzchniowe tlenki krzemu ulegają silinizacji, tworząc trwałą, w przeciwieństwie do powierzchni tlenku glinu, przeciwzużyciową warstwę chemisorpcyjną.

Roztwory metalicznych detergentów: sulfonianów, salicylanów i fenolanów w parafinie bardzo zmniejszają tarcie i zużycie azotku krzemu [413]. Autorzy pracy sugerują występowanie reakcji tribochemicznych w procesie tarcia granicznego. Detergenty katalizują proces utleniania powierzchni Si_3N_4 do SiO_2 , a ich produkty rozkładu: alkohole i kwasy reagują z powierzchnią tarcia. W procesie tarcia mogą się tworzyć nieorganiczne tlenki Ca lub Mg tworzące z krzemionką „szkliste” eutektyki.

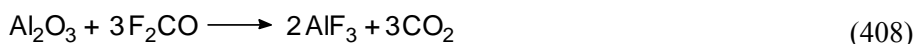
Panuje powszechny pogląd, że degradację olejów perfluoropolieteryowych (PFPE) w układach głowica–dysk w dysku twardym powodują kwasy Lewisa. Centra kwaśne Lewisa na Al_2O_3 powierzchni głowicy katalizują rozkład PFPE [414, 415] w wysokich temperaturach $> 200\text{ }^\circ\text{C}$.



Według Kasai [416], kwasy Lewisa powodują reakcje wewnątrzcząsteczkowego dysproporcjonowania.

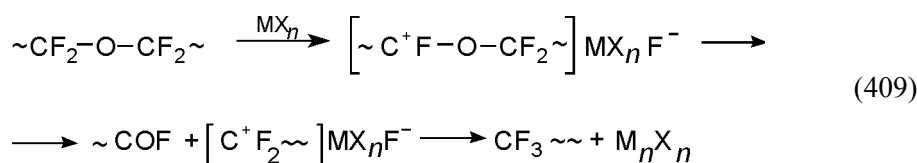


W wyniku rozerwania łańcucha powstaje grupa fluoroformylowa według reakcji:



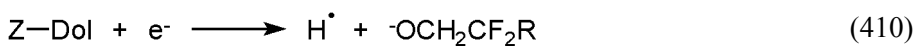
AlF_3 jest silniejszym kwasem Lewisa od Al_2O_3 i na jego powierzchni jeszcze łatwiej zachodzi reakcja wewnątrzcząsteczkowego dysproporcjonowania PFPE.

Inny mechanizm katalitycznego rozkładu PFPE w obecności kwasów Lewisa przebiega przez stadium karbokationu [417]



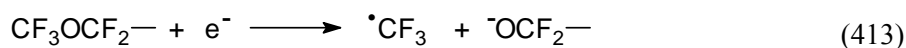
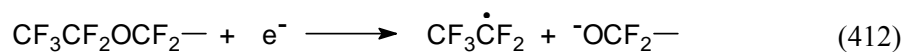
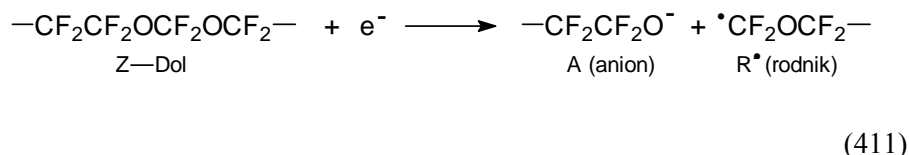
Rozkład PFPE obserwuje się również przy tarcu układu głowica–dysk magnetyczny, przy bardzo małym przyroście temperatury powierzchni tarcia.

Rozkład zachodzi albo przez działanie sił ścinających, albo elektronów emitowanych z powierzchni tarcia. Przedlacki [418] w swojej pracy doktorskiej udowodnił, że to egzoelektrony inicjują reakcje tribochemiczną rozkładu PFPE. Wpływ niskoenergetycznych elektronów (~ 3 eV) na degradację perfluorowanego polieteru potwierdzony został w publikacji Zhao i współpracowników [419]. Dysocjacyjny wychwyty egzoelektronu w przypadku cząsteczki Z-Dol-u prowadzi do powstania anionu i rodnika wodorowego [419];

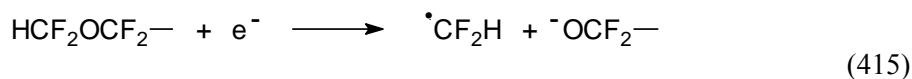
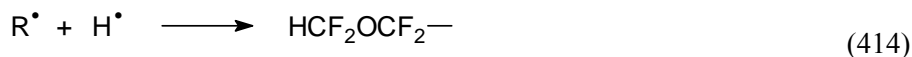


Utworzony anion reaguje z dodatnio naładowaną na skutek wyemitowania elektronów powierzchnią dysku. Rodniki wodorowe (H^\bullet) mogą rekombinować tworząc H_2 lub reagować z innymi cząsteczkami.

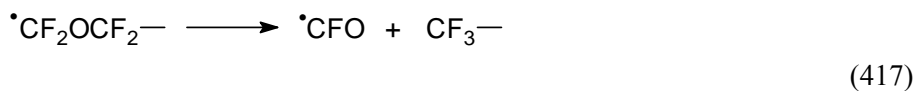
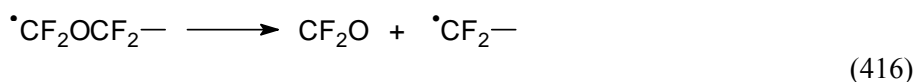
Degradacja Z-Dol-u i PFPE-Z na podstawie analizy MS lotnych produktów powstających w tarcu głowica/dysk wyjaśniona jest następującymi reakcjami – łańcuch fluorooeterowy reaguje z egzoelektronem, jak poniżej:



Wolny rodnik R[•] może ulegać dalszym reakcjom przebiegającym w różnych kierunkach. Reakcje te prowadzą do powstania HC'F₂ i C'F₃.



Rodnik R[•] może również rozpaść się z wytworzeniem CF₂O i C'FO



A inny rodnik rozpada się według reakcji:



Wszystkie utworzone, wymienione wolne rodniki mogą reagować z powierzchnią tarcia materiałów ceramicznych.

W przeciwieństwie do bardzo dużej ilości wyników badań reakcji tribochemicznych w tarcu z udziałem metali i ich stopów zasób wiedzy o tych reakcjach dla materiałów ceramicznych jest niewielki. Z roku na rok wzrasta liczba badań prowadzonych nad otrzymywaniem materiałów hybrydowych organiczno-ceramicznych w postaci monocząsteczkowych i bardzo cienkich warstw (grubości nanometrowe) organicznych na powierzchniach materiałów ceramicznych oraz ich nanokompozytów. Ich właściwości fizykochemiczne, nano- i mikrotribologiczne oraz eksploatacyjne, są intensywnie badane. Rośnie również liczba publikacji dotyczących kompozytów metali i ich stopów oraz polimerów z materiałami ceramicznymi.

SPIS LITERATURY

- [1] Hebda M., Wachal A., *Tribologia*, WNT, Warszawa 1981
- [2] Szczerek M., Wiśniewski M., *Tribologia i tribotechnika*, SIMP-PTT-ITeE, Radom 2000
- [3] Zwierzycki W., *Oleje, paliwa i smary dla motoryzacji i przemysłu*, Rafineria „Glimar” SA, Gorlice 2001
- [4] Szakowski A., *Smarowanie maszyn włókienniczych*, WNT, Warszawa 1971
- [5] Lawrowski Z., *Tribologia, tarcie, zużywanie i smarowanie*, PWN, Warszawa 1993
- [6] Bushan B. (ed.), *Modern Tribology Handbook*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C. 2001
- [7] Bhushan B., Gupta B. K., *Handbook of Tribology*, Mc Graw-Hill, Inc. 1991
- [8] Bhushan B., *Introduction to Tribology*, John Wiley & Sons, Inc, New York 2002
- [9] Bowden F. P., Tabor D., *Friction and Lubrication*, Methuen 1967
- [10] Dowson D., *Progress in tribology: a historical perspective*, [w:] *New Direction in Tribology 3–20*, First World Tribology Congress, London 1997
- [11] Myshkin N. K., Petrokovets M. J., Chizik S. A., *Simulation of real contact in tribology*, [w:] *New Direction in Tribology 329–37*, First World Tribology Congress, London 1997
- [12] Ostwald W., *Handbuch d. allg. Chemie*, I, 70, Leipzig 1919
- [13] Heinicke G., *Tribochemistry*, s. 15, Akademie-Verlag, Berlin 1984
- [14] Kostecki B. J., Nosowski J. G., Bersadski L. I., Karaułow A. K., *Nadzieźność i długowieczność maszyn*, Technika, Kijew 1975
- [15] Kula P., *Inżynieria warstwy wierzchniej*, Politechnika Łódzka, Łódź 2000
- [16] Starczewski L., *Wodorowe zużycie ciernych elementów maszyn*, Instytut Technologii Eksploatacji, Radom 2002, rozprawa habilitacyjna
- [17] Bailey A. I. Daniels H., *Interaction forces between mica sheets at small separations*, *Nature Phys. Sci.*, 240 (1972), 62–63
- [18] Buckley D. H., *Adhesion of metals to a clean iron surface studied with LEED and Auger Emission Spectroscopy*, *Wear*, 20 (1972), 89–103
- [19] Pashley D. H., Pethica J. B., Tabor D., *Adhesion and micromechanical properties of metal surfaces*, *Wear*, 100 (1984), 7–31
- [20] Buckley D. H., *Effect of sulphur, oxygen and hydrogen sulfide surface films on adhesion on clean iron*, *Int. J. Nondestructive Testing*, 2 (1970), 171–188
- [21] Bernard J., Berthier Y., Delamare F., Hondros E., Huber M., Marcus P., Masson A., Oudar J., Rhead G. E., *Adsorption on Metal Surfaces, Studies in Surface Science and Catalysis 13*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York 1983, 270–331
- [22] Gilbreath W. P., *Adhesion of solid welding of materials in space environments*, *ASTM STP*, 431 (1967), 128–135
- [23] Buckley D. H., *The metal to metal interface and its effect on adhesion and friction*, *J. Colloid Interface Sci.*, 58 (1977), 36–53
- [24] Buckley D. H., *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication*, Elsevier, Amsterdam 1981
- [25] Kinloch A. J., *The science of adhesion*, *J. Mater. Sci.*, 15 (1980), 2141–2166

- [26] Bowden F. P., Rowe G. W., *The adhesion of clean metals*, Proc. R. Soc. London, Ser. A., 233 (1956), 429–442
- [27] Gane N., Pfaelzer P. F., Tabor D., *Adhesion between clean surfaces at light loads*, Proc. R. Soc., London, Ser. A., 340 (1974), 495–517
- [28] Leszek W., Lewitowicz J., *Fizyczne podstawy warstwy wierzchniej, wybrane zagadnienia*, [w:] Materiały z XII Szkoły Tribologicznej, *Warstwa wierzchnia elementów maszyn i urządzeń*, Częstochowa–Wąsosz 1983, 11–33
- [29] Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D., *Surface energy and the contact of elastic solids*, Proc. R. Soc., London, Ser. A., 324 (1971), 301–313
- [30] Derjaguin B. V., Muller V. M., Toporov Y. P., *Effect of contact deformations on the adhesion of particles*, J. Colloid Interface Sci., 53 (1975), 314–326
- [31] Johnson K. L., *The mechanics of adhesion*, [w:] *Deformation and Contamination in Friction*, Dissipative Processes in Tribology, D. Dowson (ed.), Elsevier 1994
- [32] Johnson K. L., *Mechanics of adhesion*, Tribology Int., 31 (1998), 413–418
- [33] Straffelini G. A., *A simplified approach to the adhesive theory of friction*, Wear, 249 (2001), 79–85
- [34] Pollock H. M., *Surface forces and adhesion*, [w:] I. L. Singer, H. M. Pollock, *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, Kluwer Academic Publishers, 1992, 77–94
- [35] Berman A., Israelachvili J. N., *Surfaces forces and microrheology of molecularly thin liquid films*, [w:] *Handbook of Micro/Nano Tribology*, Bushan B. (ed.), CRC, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. 1999, 371–432
- [36] Myshkin N. K., Kim Ch. K., Petrokovets M. I., *Introduction to Tribology*, Cheong Moon Gak, Seoul 1997
- [37] Kendal K., *Adhesion: Molecules and mechanics*, Science, 263 (1994), 1722–1725
- [38] Krasowska M., Jańczuk B., Wójcik W., *Teoretyczne aspekty zjawiska adhezji*, Wiadomości Chem., 57 (2003), 155–184
- [39] Berman A., Israelachvili J. N., *Control and minimization of friction via surface modification*, [w:] Bushan B., *Micro/Nanotribology and its Applications*, Kluwer Academic Publishers, 1997, 317–329
- [40] Fuller K. N. G., Tabor D., *Effect of surface roughness on adhesion of elastic solids*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. K, 345 (1975), 327–342
- [41] Maugis D., *Adhesion of spheres: JKR-MMT transition using a Dugdale model*, J. Coll. Interface Sci., 150 (1992), 243–269
- [42] Homola A. M., Israelachvili J. N., Gee M. L., Mc Guiggan P. M., *Measurements of and relation between the adhesion and friction of two surfaces separated by molecularly thin liquid films*, ASME J. Tribology, 111 (1989), 675–682
- [43] Mc Farlane J. S., Tabor D., *Adhesion of solids and the effect of surface films*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A., 202 (1950), 224–243
- [44] Israelachvili J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York 1991
- [45] Mate C. H., Homola A. H., *Molecular tribology of disk drives*, [w:] *Micro/Nanotechnology and Its Applications*, Bushan B. (ed.), Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London 1997, 647–661
- [46] Stanley H. M., Etsion J., Bogy D. B., *Adhesion of contacting rough surfaces in the presence of sub-boundary lubrication*, ASME J. Tribology, 112 (1990), 98–104
- [47] Mate C.M., McClelland G. M., Erlandsson R., Chiang S., *Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface*, Phys. Rev. Lett., 59 (1987), 1942–1945
- [48] Bhushan B., Israelachvili J. N., Landman U., *Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale*, Nature, 374 (1995), 607
- [49] Bhushan B., *Handbook of Micro/Nanotribology*, CRC Press, Boca Raton, FL (2001)
- [50] Krim J., *Friction at the atomic scale*, Scientific American, Oktober (1996), 48–57

- [51] Persson B., *Sliding Friction*, Springer Series in Nanoscience and Technology, Springer, Heidelberg 1998
- [52] Romanowski S., *Size effects in metallic cluster and thin films – some important applications of the analytical cluster and film models*, Polish J. Chem., 67 (1993), 1709–1731
- [53] Wronka A., *Efekty rozmiarowe w chemisorpcji gazów na metalach*, Uniwersytet Łódzki 1995, 267(1995), praca doktorska
- [54] Wysokiński K. I., *Fullereny*, Postępy Fizyki, 44 (1993), 339–363
- [55] Feldman Y., Wasserman E., Srolovitz D. J. and Tenne R., *High rate, gas phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes*, Science, 267 (1995), 222–225
- [56] Feldman Y., Frey G. L., Homyonfer M., Lyakhovitskaya V., Margulis L., Cohen H., Hodes G., Hutchison J. L. and Tenne R., *Bulk synthesis of inorganic fullerene-like MS₂ (M=Mo, W) from the respective trioxides and the reaction mechanism*, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996), 5362–67
- [57] Rapoport L., Bilik Yu., Feldman Y., Homyonfer M., Cohen S. R. and Tenne R., *Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants, see also news and views*, Nature, 387 (1997), 791–799
- [58] Schwarz U. S., Komura S. and Safran S. A., *Deformation and tribology of multi-walled hollow nanoparticles*, Europhys. Lett., 50 6 (2000), 762–768
- [59] Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E., *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett., 49 (1982), 57–65
- [60] Hansma P. H., Elings V. B., Martin O. M., Bracker C. M., *Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy. Application to biology and technology*, Science, 242 (1988) 209–216
- [61] Weisenhorn A. L., Hansma P. K., Albrecht T. R., Quate C. F., *Forces in atomic forces microscopy in air and water*, Astr. Phys. Lett., 54 (1989) 2651–2653
- [62] Liu E., Blanpain B., Celis J. P., *Calibration procedures for frictional measurements with a lateral force microscope*, Wear, 192 (1996) 141–147
- [63] Mayer G., Amer N. M., *Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 2089–2095
- [64] Mate C. M., McClelland G. M., Erlandsson R., Chiang S., *Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface*, Phys. Rev. Lett., 59 (1987) 1942–1947
- [65] Kaneko R., *A Friction force microscope controlled with electromagnet*, Microsc J., 152 (1988) 363–369
- [66] Stifter T., Marti O., Bhushan B., *Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning force microscopy*, Physical Review B, 62 (2000) 13667–13671
- [67] Bhushan B., Koinkar V. N., *Microtribological studies of doped single-crystal silicon and polysilicon films for MEMS devices*, Sensors and Actuators A, 57 (1996) 91–99
- [68] Schwarz U. D., Koster P., Wiesendanger R., *Quantitative analysis of lateral force microscopy experiments*, Rev. Sci. Instrum., 67 (1996), 2560–2566
- [69] Schwarz U. D., Zwörner O., Köster P., Wiesendanger R., *Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads, I: Carbon compounds, II: Mica and germanium sulfide*, R. Phys. Rev. B, 56 (1997), 6987, 6997
- [70] *Friction at the Nanometer-Scale – Nanotribology Studied with the Scanning Force Microscope*, Hendrik Hölscher, U. D. Schwarz, (http://www.caesar.de/english/download/cae_pp_0016_hoelscher_2002-01-16.pdf), caesar preprint
- [71] Greenwood J. A., *The area of contact between rough surfaces and flats*, J. Lub. Technol., 1 (1967), 81–91
- [72] Greenwood J. A., Singer I. L., Pollock H. M. (eds), *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1992

- [73] Gnecco E., Bennewitz R., Gyalog T., Loppacher Ch., Bamerlin M., Myer E., Guntherodt H., *Velocity dependence of atomic friction*, Phys. Rev. Lett., 84 (2000), 1172–1179
- [74] Spikes H. A., *Advances in the study of thin lubricant films*, [w:] *New Directions in Tribology*, First World Tribology Congress, 8–12.Sept. 1997, London, 355–369
- [75] Georges J. M., Tonck A., Mazuyer D., *Interfacial friction of wetted monolayers*, Wear, 175 (1994), 59–62
- [76] Spikes H. A., Olver A. V., *Basics of mixed lubrication*, [w:] Proc. 13th Int. Colloqu., Lubricants, Materials and Lubrication Engineering, Jan. 15–17, 2002, Esslingen, 19–29
- [77] Tonck A., Georges J. M., Loubet J. L., *Measurements of intermolecular forces and the rheology of decane between alumina surfaces*, J. Coll. and Interface Sci., 126 (1988), 150–163
- [78] Georges J. M., Millot S., Loubet J. L., Tonck A., *Drainage of thin liquid films between relative smooth surfaces*, J. Chem. Phys., 98 (1993), 563–570
- [79] Luengo G., Israelachvili J., Granick S., *Generalized effects in confined films; new friction map for boundary lubrication*, Wear, 200 (1996), 328–335
- [80] Cho Y.-K., Cai L., Granick S., *Molecular tribology of lubricants and additives*, Tribology Int., 12 (1997), 889–894
- [81] Israelachvili J. N., Mc Guiggan P. M., Homola A. M., *Dynamic properties of molecularly thin liquid films*, Science, 240 (1988), 189–191
- [82] Chan D. Y. C., Horn R. G., *The drainage of thin liquid films between solid surfaces*, J. Chem. Phys., 83 (1985), 5311–5324
- [83] Van Alsten J., Granick S., *Molecular tribometry of ultrathin liquid films*, Phys. Rev. Lett., 61 (1988), 2570–2573
- [84] Carson G., Hu H. N., Granick S., *Molecular tribology of fluid lubrication: shear thinning*, Tribology Trans., 35 (1992), 405–410
- [85] Yoshizawa H., Chen Y. L., Israelachvili J. N., *Fundamental mechanisms of interfacial friction, I: Relation between adhesion and friction*, J. Phys. Chem., 97 (1993), 4128–4140
- [86] Yoshizawa H., Chen Y. L., Israelachvili J. N., *Recent advances in molecular level understanding of adhesion, friction and lubrication*, Wear, 168 (1993), 161–166
- [87] Chen Y. L., Helm C., Israelachvili J. N., *Molecular mechanisms associated with adhesion and contact angle hysteresis of monolayer surfaces*, J. Phys. Chem., 95 (1991), 10736–10747
- [88] Liu C. C., Mee P. B., *Stiction at the winchester head-disk interface*, J. Trans. Magnetics Mag., 19 (1983), 1659–1661
- [89] Bushan B., Sharma B. S., Bradshaw R. L., *Friction in magnetic tapes, I: Assessment of relevant theory*, ASLE Trans., 27 (1984), 33–44
- [90] Bushan B., Dugger M. T., *Liquid-mediated adhesion at the thin film magnetic disk/slider interface*, ASME J. Tribology, 112 (1990), 217–223
- [91] Streator J. L., Bhushan B., Bogy D. B., *Lubricant performance in magnetic thin film disks with carbon overcoat, Part I: Dynamic and static friction*, ASME J. Tribology, 113 (1991), 22–31
- [92] Zwierzycki W. i współaut., *Modele prognostyczne korozyjno-mechanicznego zużycia się elementów maszyn*, ITE, Radom–Poznań 2002
- [93] Niezgodziński M. E., Niezgodziński T., *Wytrzymałość materiałów*, PWN 1977
- [94] Czichos H., Klaffke D., Sautner E., Woydt M., *Advances in tribology: the materials point of view*, Wear, 190 (1995), 155–161
- [95] Szlezyngier W., *Tworzywa sztuczne*, Rzeszów 1998
- [96] Subramanian C., Strafford K. N., *Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications*, Wear, 165 (1993), 85–95
- [97] Kajdas C., *Chemia i fizykochemia ropy naftowej*, WNT, Warszawa 1979

- [98] Rudnick L. R., Shubkin R. L., *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong 1999
- [99] Bartz W. J., *Comparison of synthetic fluids*, Lub. Eng., 48 (1992), 765–774
- [100] Dresel W. H., *Some aspects of tomorrow's greases*, NGLI Spoksmen, 58 (1994), 17–24
- [101] Mackwood W., Muir R., Dunn W., *Calcium sulfonate complex grease the next generation food machinery grease*, NGLI, Spoksmen, 67 (2003), 17–22
- [102] Nadasdi T. T., *Next generation long-life polyurea greases*, NGLI Spoksmen, 65 (2001), 8–14
- [103] Ischuk Y. L., Umanska O. J., Fast A. O., Stakhursky A. D., *Greases whose dispersed phase is expanded graphite*, NGLI Spoksmen, 61 (1997), 24–30
- [104] Holiński R., Jungk M., *New solid lubricants as additive for greased – „Polarized Graphite”*, NGLI Spoksmen, 64 (2000), 23–27
- [105] Dąbrowski J. R., Firkowski A., Gierzyńska-Dolna M., *Ciecze obróbkowe do skrawania metali*, WNT, Warszawa 1988
- [106] Scholl H., *Solwatacja i procesy elektrochemiczne w rozpuszczalnikach niewodnych*, Wyd. UŁ, Łódź 1993
- [107] Franks F., *Woda*, WNT, Warszawa 1988
- [108] Kajdas C., *Additives for metalworking lubricants – a review*, [w:] Proc. 6th Int. Colloq., *Industrieschmierstoffe-Eigenschaften, Anwendungen, Entsorgung*, Esslingen DBR 1988
- [109] Leszek W., Marczak R., *System trybologiczny jako system fizykochemiczny*, [w:] Materiały z X Szkoły Tribologicznej, *Problemy trybologiczne w projektowaniu, wytwarzaniu i eksploatacji*, Warszawa 1980, 258–282
- [110] Hsu S. M., Shen M. C., Klaus E. E., Cheng H. S., Lacey P. J., *Mechano-chemical model: reaction temperatures in a concentrated contact*, Wear, 175 (1994), 209–218
- [111] Singer J. L., *Friction and energy dissipation at the atomic scale – a review*, [w:] *Dissipative Processes in Tribology*, D. Dowson et al. (eds.), Elsevier Science B. V., 1994, 3–20
- [112] Tompkins F. C., *Chemisorpcja gazów na metalach*, PWN, Warszawa 1985
- [113] Bond G. C., *Kataliza heterogeniczna. Podstawy i zastosowanie*, PWN, Warszawa 1979
- [114] Likhtman V. J., Shchukin E. D., Rebinder P. A., *Physicochemical Mechanics of Metals*, Academy of Sciences of the USSR, Inst. Phys. Chem., 1962
- [115] Westwood A. R. C., Lockwood F. E., *Chemomechanical effects in lubrication, microscopic aspects of adhesion and lubrication*, Tribology, Series 7, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam (1982), 421–447
- [116] Douillard J. M., Zoungrana T., Partyka S., *Surface gibbs free energy of minerals: some values*, J. Petrol. Sci. Eng., 14 (1995), 51–57
- [117] Jahanmir S., Beltzer M., *An adsorption model for friction in boundary lubrication*, ASLE Trans., 29 (1986), 423–430
- [118] Beltzer M., Jahanmir S., *Role of dispersion interactions between hydrocarbon chains in boundary lubrication*, ASLE Trans., 30 (1987), 47–54
- [119] Enthoven J. C., Spikes H. A., *Temperature profiling of EHD contacts prior to and during scuffing*, [w:] Proc. XXIth Leeds–Lyon Conference, Leeds 1994, *Dissipative processes in tribology*, Elsevier, Science Publisher B. W., 73–80
- [120] Matveevsky R. M. and Buyanovsky I. A., *Some aspects of the determination of the critical temperature under conditions of boundary lubrication*, Wear, 68 (1981), 151–158
- [121] Frewing J. J., *The heat of adsorption of long-chain compounds and their effect on boundary lubrication*, Proc. Royal Soc. London, A 182 (1944), 270–285
- [122] Langmuir J., *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*, Part I, Solids., J. Am. Chem. Soc., 38 (1916), 2221–2295
- [123] Lee S. C., Cheng H. S., *Scuffing theory modeling and experimental correlations*, ASME J. Tribology, 113 (1991), 327–334

- [124] Lee S. C., Cheng H. S., *Experimental validation of critical temperature-pressure theory of scuffing*, Tribology Trans., 38 (1995), 738–742
- [125] Mori S., Imazumi Y., *Adsorption of model compounds of lubricant on nascent surfaces of mild and stainless steels under dynamic conditions*, Tribology Trans., 31 (1988), 449–453
- [126] Bowden F. P., Tabor D., *The Friction and Lubrication of Solids*, Clarendon Press, Oxford, Part II, 1964, Chap. 19
- [127] Briscoe B. J., Scruton B., Willis F. R., *The shear strength of thin lubricant films*, Proc. Roy. Soc. London A, 333 (1973), 99–114
- [128] Singer J. L., Bolster R. N., Wegand R. N., Fayeulle J. Stupp B. C., *Herzian stress contribution to low friction behaviour of thin MoS₂ coating*, Appl. Phys. Lett., 57 (1990), 995
- [129] Georges J. M., Mazuyer D., Loubet J. L., Touck A., *Friction with colloidal lubrication*, [w:] I. L. Singer, H. M. Pollock, *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, Kluwer Academic Publishers 1992, 263–286
- [130] He G., Müser M. H., Robbins M. O., *Absorbed layers and the origin of static friction*, Science, 284 (1999), 1650–1652
- [131] Blencoe K. A., Williams J. A., *Friction of sliding surfaces carrying boundary layers: The relation between friction on the micro- and macro-scales*, [w:] Bushan B. (ed.), *Micro/Nanotribology and its Application*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London, 1997, 391–396
- [132] Grew W. J. S., Cameron A., *Thermodynamics of boundary lubrication and scuffing*, Proc. Roy. Soc. London, A., 327 (1972), 47–59
- [133] Okabe H., Kanno T., *Behavior of polar compounds in lubricating-oil films*, ASLE Trans., 24 (1981), 459–466
- [134] Groszek A. J., *Role of adsorption in liquid lubrication, interdisciplinary approach to liquid lubricant technology*, NASA, Ed. Ku. (1977), 477
- [135] Gee A. W. J., Lossie C. M., *Application – oriented characterization of liquid lubricants*, [w:] Proc. 6th Int. Congress on Tribology, Budapest 1993, V 1, 110–119
- [136] Lauer J. L., Bunting B. G., *High temperature solid lubrication by catalytically generated carbon*, ASLE Trans., 31 (1988), 338–349
- [137] Lauer J. L., Keller L. E., Choi F. H., King V. W., *Alignment of fluid molecules in an EHD contact*, ASLE Trans., 25 (1982), 329–336
- [138] Cann P. M., Spikes H. A., *In lubro studies of lubricants in EHD contacts using FTIR absorption spectroscopy*, Tribology Trans., 34 (1991), 248–256
- [139] Westerfield C., Agnew S., *IR study of the chemistry of boundary lubrication with high temperatures and high pressure shear*, Wear, 181–183 (1995), 805–809
- [140] Cheng M. S., *Mixed lubrication and lubricating wear*, XX Lyon–Leeds Conference, Lyon 1993, *Thin films in tribology*, Elsevier Science Pub. B.V., (1993), 181–191
- [141] Lazarev G. E., *Mietody ispitania materialow w agriesiwnych sriedach*, [w:] Materiały konferencyjne, Taszkient 1985 – Akademia Nauk CCCP Moskwa 1985
- [142] Pinkowski A., Thiessen K. P., *Application of autoradiography in electrochemistry*, Nukleonika, 21 (1976), 161–167
- [143] Thiessen K. P., *Phänomenologie, Analyse und Theorie der Wechselwirkung Lokaler und Integraler Prozesse an Festkörperelektroden unter Einwirkung Mechanischer Impakte*, Diss. Adw. Berlin 1983
- [144] Briant J., Morizur M. F., Mulard F., *Etades de Films Lubricants en Regime Limite*, J. Chem. Phys., 84 (1987), 306–313
- [145] Morizur M. F., Briant J., *Modifications of electron properties of friction surfaces in boundary lubrication*, Proc. Inst. Mech. Eng., IMECHE Conf., 1987, 447–454
- [146] Tung S. C., Wang S. S., *In-situ electro-charging for friction reduction and wear resistant film formation*, Tribology Trans., 34 (1991), 479–488

- [147] Ozimina D., *Formation of boundary films by chosen gold compounds in relation to electrochemical processes*, Proc. 6th Int. Congress on Tribology Budapest, vol. 2, (1993), 41–46
- [148] Kajdas C., *About negative-ion concept of the antiwear and antiseizure action of hydrocarbons during friction*, Wear, 101 (1985), 1–12
- [149] Morizur M. F., Briant J., *Electric phenomena associated with boundary lubricated friction*, Proc. 5th Int. Congress on Tribology, Helsinki, 3, (1989), 272–279
- [150] Polzer G., Meissner F., *Osnowy trienija i iznasiwanija*. Maszynostrojenie, Moskwa 1983
- [151] Sujak B., Gieroszyński A., Gieroszyńska K., *Energy distribution of exoelectrons emitted into vacuum from plastically deformed oxide covered aluminium at low temperatures*, Acta Phys. Polon. A, 46 (1974), 1–17
- [152] Nakayama K., Hashimoto H., *Triboemission from various materials in atmosphere*, Wear, 147 (1991), 335–343
- [153] Dickinson J. T., Langford S. C., Jensen L. C., *Dissipative processes accompanying fracture*, [w:] *Fracture Mechanics of Ceramics*, vol. 10, Bradt R. C. i in. (eds.), Plenum Press, Nowy Jork 1992
- [154] Abramova K. B., Shcherbakov I. P., Rusakov A. I., Semenov A. A., *Emission processes accompanying deformation and fracture of metals*, Phys. Sol. State, 14 (1999), 761–762
- [155] [94] Dickinson J. T., Langford S. C., Jensen L. C., *Recombination of fractal networks: Photon and electron emission following the fracture of materials*, J. Mater. Res., 8 (1993), 2921–2931
- [156] Miura T., Nakayama K., *Two-dimensional spatial distribution of electric-discharge plasma around a frictional interface between dielectric surfaces*, Appl. Phys Lett., 78 (2001), 2979–2981
- [157] Nevshupa R. A., Nakayama K., *Effect of nanometer thin metal film on triboemission of negatively charged particles from dielectric solids*, Vacuum, 67 (2002) 485–490
- [158] Dickinson J. T., Langford S. C., Jensen L. C., *Chemisorptive electron emission as a probe of plastic deformation in reactive metals*, J. Mater. Res., 9 (1994), 1156–1165
- [159] Tagawa M., Mori M., Ohmae N., Umeno M., Takenobu S., *Tribo- and photostimulated exoelectron emission from graphite*, Tribology Int., 26 (1993) 57–59
- [160] Nakayama K., Bou-Said B., Ikeda H., *Tribo-electromagnetic phenomena of hydrogenated carbon films – tribo-electrons, -ions, -photons and -charging*, J. of Tribology, 119 (1997), 764–768.
- [161] Goeden C., Dollinger G., *Energy distribution of thermally emitted negative particles from type Ia diamond (100)*, Diamond and Related Materials, 10 (2001), 496–499
- [162] Weidele H., Kreisele D., Recknagel E., Schulze Icking-Konert G., Handschuh H., Gantefor G., Eberhardt W., *Thermionic emission from small clusters: direct observation of the kinetic energy distribution of electrons*, Chem. Phys. Lett., 237 (1995), 425–431
- [163] Nakayama K., *Triboemission of charged particles from various solids under boundary lubrication conditions*, Wear, 178 (1994), 61–67
- [164] Kajdas C., *Importance of anion reactive intermediates for lubricant component reactions with friction surfaces*, Lub. Sci., 6 (1994), 203–227
- [165] Kajdas C., *On a negativ-ion concept of EP action of organo-sulfur compounds*, ASLE Trans., 28 (1985), 21–30
- [166] Kajdas C., *About an anionic-radical concept of the lubrication mechanism of alcohols*, Wear, 116 (1987), 167–180
- [167] Furey M. J., Kajdas C., Kempinski R., Tripathy B. S., *Effects of selected monomers on wear reduction of steel and ceramics under high contact stress lubrication*, Proc. Int. Tribology Conf. AUSTRIB, 5–8.12. (1994), 741–749

- [168] Marin La Fleche P., Kajdas C., Furey M. J., Ward T. C., Hellgeth J. W., *A study of tribopolymerization under fretting contact conditions*, Lub. Sci., 5 (1993), 51–89
- [169] Kajdas C., *A novel approach to tribochemical reactions: generalized NIRAM – HSAB action mechanism*, Proc. Int. Tribology Conf., Yokohama 1995, 31–35
- [170] Volante M., Fubini B., Giamello E., Bolis V., *Reactivity induced by grinding in silicon nitride*, J. Mater. Sci. Letters, 8 (1989), 1076–1078
- [171] Glaeser W. A., *The use of surface analysis techniques in the study of wear*, Wear, 100 (1984), 477–487
- [172] Chung Y. W., Homola A. M., Street G. B., *Surface diagnostic techniques commonly used in tribological studies of surface*, Science Investigations in Tribology, American Chemical Society, Washington DC 1992., ACS Symposium Series 485, 1–14
- [173] Bose A. C., Klaus E. E. and Tewksbury E. J., *Evaluation of wear products produced by some chemical reactions in boundary lubrication*, ASLE Trans., 19 (1976), 287–292
- [174] Hsu S. M., Klaus E. E., *Some chemical effects in boundary lubrication. Part I: base oil-metal interaction*, ASLE Trans., 22 (1979), 135–142
- [175] Newly R. A., Spikes H. A., Macpherson P. B., *Oxidative wear in lubricated contact*, ASME J. Trilogy, 102 (1980), 539–546
- [176] Habeeb J. J., Stover W. H., *The role of hydroperoxides in engine wear and the effect of zinc dialkyldithiophosphates*, ASLE Trans., 30 (1988), 419–426
- [177] Taube H., *Mechanisms of oxidations with O*, J. Gen. Physiol., 49 (1965), 29–50
- [178] Hill H. A. O. *New Trends in bio-inorganic chemistry*, Williams R. J. P., Da Silva, J. R. R. F.; Eds., Academic Press: London 1978, 173
- [179] Khan A. U., Kasha M., *Chemiluminescence arising from simultaneous transitions in pairs of singlet oxygen molecules*, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970), 3293–3300
- [180] Huber K. P., Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Reinhold 1979
- [181] Summerville D. D., Jones R. D., Hoffman B. M., Basolo F., *Assigning oxidation states to some metal dioxygen complexes of biological interest*, J. Chem. Educ., 56 (1979), 157–62
- [182] Drago R. S., Corden B. B., *Spin-pairing model of dioxygen binding and its application to various transition-metal systems as well as hemoglobin cooperativity*, Acc. Chem. Res., 13 (1980), 353–360
- [183] Drago R. S., *Desorption of dioxygen bond end-on to transition metals*, Comments, Inorg. Chem., 18 (1979), 1408–1410
- [184] Drago R. S., *Homogeneous metal-catalyzed oxidations by molecular oxygen*, Coord. Chem. Rev., 117 (1992), 185–213
- [185] Drago R. S., Beer R. H., *A classification scheme for homogeneous metal catalyzed oxidations by molecular oxygen*, Inorg. Chim. Acta, (1992), 198–200 i 359–367
- [186] Kitajima N., Fukui H., Moro-oka Y., *A model for methane monooxygenase: dioxygen oxidation of alkanes by nuclear iron complex*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1988), 485–486
- [187] Sugimoto H., Sawyer D. T., *Ferric chloride induced activation of hydrogen peroxide for the epoxidation of alkanes and monooxygenation of organic substrates in acetonitrile*, J. Org. Chem., 50 (1985), 1784–1786
- [188] Groves J. T., van der Puy M., *Stereospecific aliphatic hydroxylation by iron-hydrogen peroxide. Evidence for a stepwise process*, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976), 5290–5297
- [189] Clark D. B., Klaus E. E., Hsu S. M., *The role of iron and copper in oxidative degradation of lubricating oils*, Lub. Eng., 41 (1985), 280–287
- [190] Günsel S., Lockwood F. E., *The influence of copper-containing additives on oil oxidation and corrosion*, Tribology Trans., 38 (1995), 485–496
- [191] Kuramoto H., Arai Y., Yamamoto M., Ozeki S., *Disulfide oligomer on α -FeOOH: adsorption state and photoadsorption*, Langmuir, 11 (1995), 3417–3422

- [192] Lockwood F. E., Klaus E. E., *Ester oxidation – The effect of an iron surface*, ASLE Trans., 25 (1982), 236–244
- [193] Sobkowiak A., Tung H., Sawyer D. T., *Iron – and cobalt induced activation hydrogen peroxide and dioxygen for the selective oxidation-dehydrogenation and oxygenation of organic molecules*, Progress in Inorg. Chem., 40 (1992), 291–347
- [194] Hong H., Hochman R. F., Quinn T. F. J., *A new approach to the oxidation theory of mild*, ASLE Trans., 31 (1988), 71–75
- [195] Quinn T. F. J., *Oxidational wear modeling. Part II: The general theory of oxidational wear*, Wear, 175 (1994), 199–208
- [196] Willermet P. A., Mahoney L. R., Haas C. M., *The effects of antioxidant reactions on the wear behavior of a zinc dialkyldithiophosphate*, ASLE Trans., 22 (1979), 301–306
- [197] Scott G., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, Amsterdam, 1993
- [198] Rhodes K. L., Stair P. C., *The effect of ZDPs on the surface chemistry of hydrocarbon films on oxidized iron substrates*, Tribology Trans., 36 (1993), 27–34
- [199] Rounds F., *Effects of hydroperoxides on wear as measured in four-ball wear tests*, Tribology Trans., 36 (1993), 297–303
- [200] Willermet P. A., Kandah S. K., *Some observation on the role of oxygen in lubricated wear*, Lub. Sci., 5 (1993), 129–148
- [201] Allum K. G., Ford J. F., *The influence of chemical structure on load-carrying properties of certain organo-sulfur compounds*, J. Inst. Petrol., 51 (1965), 145–185
- [202] Forbes E. S., Reid A. J., *Liquid phase adsorption/reaction. studies of organo-sulfur compounds and their load-carrying mechanism*, ASLE Trans., 16 (1973), 50–60
- [203] Allum K. G., Forbes E. S., *The load-carrying mechanism of organic sulfur compounds – application of electron probe microanalysis*, ASLE Trans., 11 (1968), 162–175
- [204] McCarroll J. J., Mould R. W., Silver H. B., Sims M. L., Syrett R. J., *The reaction at steel surfaces of chlorine – and sulphur – containing lubricants*, Inst. Mech. Eng., (1978), 23–33
- [205] Tomaru M., Hironaka S., Sakurai T., *Effects of some chemical factors on film failure under EP conditions*, Wear, 41 (1977), 141–155
- [206] Mould R. W., Silver H. B., Syrett R. J., *Investigations of the activity of cutting oil additives. I: Organosulphur containing compounds*, Wear, 19 (1972), 67–80
- [207] Bird R. J., Galvin G. D., *The application of photoelectron spectroscopy to the study of e.p. films on lubricating surfaces*, Wear, 37 (1976), 143–167
- [208] Bovington C. H., Dacre B., *Thermal decomposition of dibenzyl disulfide in hexadecane*, ASLE Trans., 25 (1982), 267–271
- [209] Bovington C. H., Dacre B., *Catalytic decomposition of dibenzyl disulfide and dibenzyl sulfide on iron powder*, ASLE Trans., 25 (1982), 44–48
- [210] Płaza S., Mazurkiewicz B., Gruziński R., *Thermal decomposition of dibenzyl disulphide and its load-carrying mechanism*, Wear, 174 (1994), 209–216
- [211] Płaza S., Celichowski G., Margielewski L., Leśniak S., *Flash termolysis of diphenyl and dibenzyl disulphides*, Wear, 237 (2000), 295–299
- [212] Miyashita T., Matshuda M., Jino M., *Kinetics of the thermal decompositions of diaryl and dialkyl disulfides*, Bull. Chem. Soc. Japan, 48 (1975), 3230–3235
- [213] Kice J. C., Parham F. M., Simons R. M., *Thermal decomposition of thiosulfonates*, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960), 834–842
- [214] Chatgililoglu C., Gilbert B. C., Gill B., Sexton M. D., *Electron spin resonance studies of radicals formed during the thermolysis and photolysis of sulfoxides and thiosulfonates*, J. Chem. Soc., Perkin II, (1980), 1141–1150
- [215] Dacre B., Bovington C. H., *The adsorption and desorption of dibenzyl disulfide and dibenzylsulfide on steel*, ASLE Trans., 25 (1982), 272–278

- [216] Sakurai T., Ikeda S., Okabe H., *The mechanism of reaction of sulfur compounds with steel surface during boundary lubricating, using S^{35} as a tracer*, ASLE Trans., 5 (1962), 67–74
- [217] Sakurai T., *On the fundamentals of boundary lubrication*, [w:] *Interdisciplinary approach to the lubrication of concentrated contacts*, P. M. Ku (ed.), Washington NASA 1980
- [218] Coy R. C., Quinn T. F. J., *The use of physical methods of analysis to identify surface layers formed by organosulphur compounds in wear tests*, ASLE Trans., 18 (1975), 163–174
- [219] Wheeler D. R., *X-ray photoelectron spectroscopic study of surface chemistry of dibenzyl disulfide on steel under mild and severe wear conditions*, Wear, 47 (1978), 243–254
- [220] Sakurai T., Ikeda S., Okabe H., *A kinetic study on the reaction of labeled sulfur compounds with steel surface during boundary lubrication*, ASLE Trans., 8 (1965), 39–47
- [221] Sakai T., Murakami T., Yamamoto Y., *Lubricating performance of organic sulfides under repeated rubbing conditions. Part II: Effect of additives concentration*, Tribology Trans., 34 (1991), 215–222
- [222] Sakai T., Murakami T., Yamamoto Y., *Effect of dissolved oxygen concentration on the lubricating performance of an oil containing an organic sulfide*, Wear, 156 (1992), 175–187
- [223] Baldwin B. A., *Wear mitigation by antiwear additives in simulated valve train wear*, ASLE Trans., 26 (1983), 37–47
- [224] Lauer J. L., Benoy P. A., Vlcek B. L., Calabrese S. J., *Formation of adsorbed and chemically reacted sulfur films on steel surfaces during sliding*, ASLE Trans., 33 (1990), 586–594
- [225] Buckley D. H., *Oxygen and sulfur interactions with a clean iron surface and effect of rubbing contact on there interactions*, ASLE Trans., 17 (1974), 206–212
- [226] Okabe H., Masuko M., Oshino H., *Effects of viscosity and contact geometry on tribochemical surface reaction*, ASLE Trans., 25 (1982), 39–43
- [227] Okabe H., Nishio H., Masuko M., *Tribochemical surface reaction and lubricating oil film*, ASLE Trans., 22 (1979), 65–70
- [228] Hiley R. W., Spikes H. A., Cameron A., *Polysulfides as extreme – pressure lubricant*, Lub. Eng., 37 (1981), 732–737
- [229] Płaza S., *Some chemical reactions of organic disulfides in boundary lubrication*, ASLE Trans., 30 (1987), 493–500
- [230] Płaza S., Comellas R. L., Starczewski L., *Tribochemical reactions of dibenzyl and diphenyl disulfides in boundary lubrication*, Wear, 205 (1997), 71–76
- [231] McCarroll J. J., Mould R. W., Silver H. B., Sims M. L., *Auger electron spectroscopy of wear surfaces*, Nature, 266 (1977), 518–520
- [232] Kajdas C., *Tribochemistry*, A Review, Proc. 5th Int. Congress on Trib., Eurotrib 89, Helsinki June 1989
- [233] Baldwin B. A., *Relationship between surface composition and wear: An X-ray photoelectron spectroscopic study of surfaces tested with organosulfur compounds*, ASLE Trans., 19 (1976), 335–344
- [234] Davey W., Edwards E. D., *The exetreme pressure lubricating properties of some sulphides and disulphides, and in mineral oils, as assessed by the four-ball machine*, Wear, 1 (1957/58), 291–304
- [235] Baldwin B. A., *Effect of temperature on simulated valve train wear*, ASLE Trans., 26 (1983), 445–454
- [236] Kajdas C., *Action mechanism of antiwear and EP additives containing sulfur*, Finish J. Tribology, 3 (1984), 76–88
- [237] Rabinovitch A. M., Bortstchevski S. B., Beluskaja R. W., VNIINP Trans. XXI. *Advances in additives for lubricating oils*, Moscow 1977
- [238] Goldblatt I. L., *Model for lubrication behavior of polynuclear aromatics*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 10 (1971), 270–278

- [239] Najman M. N., Kasrai M., Bancroft G. M., *X-ray absorption spectroscopy and atomic force microscopy of films generated from organosulfur extreme pressure (EP) oil additives*, Tribology Lett., 14 (2003), 225–35.
- [240] Born M., Hipeaux J. C., Marchand P., Parc G., *Relationship between chemical structure and effectiveness of some metallic dialkyl and diaryldithiophosphates in different lubricated mechanisms*, Proc. 7th Int. Colloq. Automotive Lubrication, Esslingen 1990, Vol. 1, 3.10.1–20
- [241] Rowe C. N., Dickert J. J., *The relation of antiwear function to thermal stability and structure of metal o,o'-dialkylphosphorodithioates*, ASLE Trans., 10 (1967), 85–90
- [242] Kawamura M., *The correlation of antiwear properties with the chemical reactivity of zinc dialkyldithiophosphates*, Wear, 77 (1982), 287–294
- [243] Graham J. F., McCague C., Norton P. R., *Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates*, Trib. Lett., 6 (1999), 149–157
- [244] Taylor L. J., Spikes H. A., *Friction-Enhancing Properties of ZDDP Antiwear Additive: Part I – Friction and Morphology of ZDDP Reaction Films*, Trib. Trans., 46 (2003), 303–309
- [245] Taylor L. J., Spikes H. A., *Friction-Enhancing Properties of ZDDP Antiwear Additive: Part II- Influence of ZDDP Reaction Films on EHD Lubrication*, Trib. Trans., 46 (2003), 310–314
- [246] Brazier B. A., Elliott J. S., *The thermal stability of zinc dithiophosphates*, J. Inst. Petrol, 53 (1967), 63–76
- [247] Larson R., *Performance of zinc dithiophosphates as lubricating additives*, Sci. Lubr., 10 (1958), 12–19
- [248] Hanneman W. W., Porter R. S., *The thermal decomposition of dialkyl phosphates and o,o'-dialkyl dithiophosphates*, J. Org. Chem., 29 (1964), 2996–2998
- [249] Ashword J. S., Bretherick L., Gould P., *The thermal decomposition of zinc di-(4-methylpentyl-2)-dithiophosphate*, J. Appl. Chem., 15 (1965), 170–178
- [250] Spedding H., Watkins R. C., *The antiwear mechanism of ZDTP's – Part I.*, Tribology Int., 15 (1982), 9–12
- [251] Watkins R. C., *The antiwear mechanism of ZDTP's – Part 2.*, Tribology Int., 15 (1982), 13–15
- [252] Coy R. C., Jones R. B., *The thermal degradation and EP performance of zinc dialkyldithiophosphate additives in white oil*, ASLE Trans., 24 (1981), 77–90
- [253] Burn A. J., Gosney I., Tan P. S. G., Wastle J. P., *Analysis of the hydrolytic stability of zinc(II) O,O'-dialkyl dithiophosphates as a function of the nature of the alkyl groups by 31-P NMR spectroscopy*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., II, (1992), 1725–1729
- [254] Burn A. J., Dewan S. K., Gosney I., Mc Kendrick K. G., Warrens C. P., Wastle J. P., Watson C. W., *Phosphorus-31 NMR investigation of the comparative hydrolytic breakdown of nickel(II) and cadmium (II) versus zinc (II) bis(O,O-diethyl dithiophosphates) in an aqueous medium*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (1994), 373–379
- [255] Minami J., *Influence of aldehydes in make-up oils on antioxidation properties*, Lub. Sci., 7 (1995), 319–331
- [256] Willermet P. A., Kandah S. K., *Some observations on the role of oxygen in lubricated wear*, Lubr. Sci., 5 (1993), 129–148
- [257] Willermet P. A., Carter R. O., Boulous E. N., *Lubricant – derived tribochemical films – An infra-red spectroscopic study*, Tribology Int., 25 (1992), 371–380
- [258] Willermet P. A., Dailey D. P., Carter R. O., Schmitz P. J., Zhu W., Bell J. C., Park D., *The composition of lubricant-derived surface layers formed in a lubricated cam – tappet contact II. Effects of adding overbased detergent and dispersant to a simple ZDTP solution*, Tribology Int., 28 (1995), 165–177

- [259] Bridgewater A. J., Daver J. R., Sexton M. D., *Mechanismus of antioxidant action. Part 2., Reactions of zinc bis-[O,O-dialkyl(aryl)phosphorodithioates] and related compounds with hydroperoxides*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (1987), 1006–1016
- [260] Colclough T., *Role of additives and transition metals in lubricating oil oxidation*, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987), 1888–1895
- [261] Ohkatsu Y., Kikkawa K., Osa T., *Study on zinc O,O-diisobutyl dithiophosphate as antioxidant*, Bull. Chem. Soc. Japan, 51 (1978), 3606–3609
- [262] Howard J. A., Ohkatsu Y., Chemier J. H. B., Ingold K. U., *Metal complexes as antioxidants. I. The reaction of zinc dialkyldithiophosphates and related compounds with peroxy radicals*, Can. J. Chem., 51 (1973), 1543–1549
- [263] Korcek S., Machoney L. R., Johnson M. D., Siegl W. O., *Mechanisms of antioxidant decay in gasoline engines: investigations of zinc dialkyldithiophosphate additives*, SAE paper 810014, 1981
- [264] Willermet P. A., Kandah S. K., *Lubricant degradation and wear, V. Reaction products of zinc dialkyldithiophosphate and peroxy radicals*, ASLE Trans., 27 (1984), 67–72
- [265] Marshall G. L., *Characterization of lubricants using Fourier transform nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Appl. Spectrosc., 38 (1984), 522–526
- [266] Paddy J. L., Lee N. C. J., Waters D. N. Trott W., *Zinc dialkyldithiophosphate oxidation by cumene hydroperoxide: Kinetic studies by Raman and ³¹P NMR spectroscopy*, Tribology Trans., 33 (1990), 15–20
- [267] Willermet P. A., Dailey D. P., Carter III R. O., Schmitz P. J., Zhu W., *Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkyldithiophosphates*, Tribology Int., 28 (1995), 177–188
- [268] Svwnern D., *Organic Peroxides*, vol. II, John Wiley, New York 1971
- [269] Al.-Malaika, S. Chakraborty K. B., Scott G., *Developments in Polymer Stabilisation*, vol. 6, Applied Science, London 1983, rozdz. 3, 73–120
- [270] Dakternicks D. R., Graddon D. P., *Studies in the stereochemistry of zinc(II). VII. Zinc complexes with dialkyldithiophosphates*, Aust. J. Chem., 23 (1970), 1989–1995
- [271] Yamaguchi E. S., Primer R. J., Aragon S. R., Labrador E. Q., *Dynamic light scattering studies of neutral diisobutyl zinc dithiophosphate*, Tribology Trans., 40 (1997), 330–338
- [272] Płaza S., *The adsorption of zinc dibutyldithiophosphates on iron and iron oxide powders*, ASLE Trans., 30 (1987), 233–240
- [273] Otto K., Sorek H., *Adsorption studies with radiolabeled zinc dialkyldithiophosphates*, ASME J. Tribology, 108 (1986), 340–345
- [274] Jones W. G., Pope M. J., *The heats of adsorption of zinc di-n-alkyl dithiophosphates onto pure iron, cast iron and ferric oxide surfaces*, Thermochemica Acta, 130 (1988), 141–148
- [275] Dacre B., Bovington C. H., *The effect of metal composition on the adsorption of zinc di-isopropyl-dithiophosphate*, ASLE Trans., 26 (1983), 333–343
- [276] Dacre B., Bovington C. H., *The adsorption and reaction of decomposition products of zinc di-isopropyl-dithiophosphate (sic) on steel*, ASLE Trans., 27 (1984), 252–258
- [277] Dacre B., Bovington C. H., *The adsorption and desorption of zinc di-isopropyl-dithiophosphate on steel*, ASLE Trans., 24 (1982), 546–554
- [278] Bell J. C., Delargy K. M., Seeney A. M., *The removal of substrate material through thick zinc dithiophosphate anti-wear films*. Proc. 18th Leeds–Lyon Symposium on Tribology, Lyon, France, September 1991, Elsevier, Amsterdam 1992
- [279] Bell J. C., Delargy K. M., *The composition and structure of model zinc dialkyldithiophosphate anti-wear films*, Proc. 6th Inter. Congress on Tribology „Eurotrib 93”, Budapest, Hungary, August 30 – September 2 1993
- [280] Willermet P. A., Pieprzak J. M., Dailey D. P., Carter R. O. III, Lindsay N. E., Haack L. P. de Wries J. E., *The composition of surface layers formed in a lubricated cam/tappet contact*, ASME J. Tribology, 113 (1991), 38–47

- [281] Huang X., Ying Y. N., Zhang Y. H., *Adsorption on iron surfaces and its relation with surface tension*, Lub. Sci., 5 (1993), 149–157
- [282] Sieber J., Meyer K., Kloss H., Schoepke A., *Characterization of boundary layers formed by different metal dithiophosphates in four-ball machine*, Wear, 85 (1983), 43–56
- [283] Berndt H., Jungmann S., *Oberflächenanalytische Untersuchungen zur Schichtbildung von Metaldialkyldithiophosphaten an Reibflächen*, Schmierungstechnik, 14 (1983), 306–311
- [284] Ye J., Kano M., Yasuda Y., *Evaluation of local mechanical properties in depth in MoDTC/ZDDP and ZDDP tribochemical reacted films using nanoindentation*, Tribology Lett., 13 (2002), 41–47
- [285] Ye J., Kano M., Yasuda Y., *Evaluation of nanoscale friction depth distribution in ZDDP and MoDTC tribochemical reacted films using a nanoscratch method*, Tribology Lett., 16 (2004), 107–112
- [286] Harrison P. G., Brown P., *External reflection FTIR, ³¹P MAS NMR and SEM study of the thermal decomposition of zinc (II) bis(O,O'-dialkyldithiophosphates) on 316 stainless steel*, Wear, 148 (1991), 123–134
- [287] Fuller M., Kasrai M., Bancroft G.M., Fyfe K., Tan K., *Solution decomposition of zinc dialkyl dithiophosphate and its effect on antiwear and thermal film formation studied by X-ray adsorption spectroscopy*, Tribol. Int., 31 (1998), 627–644
- [288] Yin Z., Kasrai M., Fuller M., Bancroft G. M., Fyfe K., Tan K. H., *Application of soft X-ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP, Part I: The effects of physical parameters*, Wear, 202 (1997), 172–191
- [289] Fuller M., Yin Z., Kasrai M., Bancroft G. M., Yamaguchi E. S., Ryason P. R., Willermet P. A., Tom K. H., *Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using X-ray absorption spectroscopy*, Tribol. Int., 30 (1997), 305–315
- [290] Martin J. M., *Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach*, Tribology Lett., 6 (1999), 1–8
- [291] Taylor L., Dratve A., Spikes H. A., *Friction and wear behaviour of zinc dialkyldithiophosphate additive*, Tribology Trans., 43 (2000), 469–479
- [292] Arai K., Yamamoto Y., *Effect of molybdenum dithiocarbamate on friction and wear properties between aluminium alloy and steel*, Tribology Trans., 43 (2000), 45–50
- [293] Mitchell P. C. H., *Oil-soluble Mo-S compounds as lubricant additives*, Wear, 100 (1984), 281–300
- [294] Mitchell P. C. H., Read A. R., Colclough T., Spedding H., *Molybdenum phosphorodithioato complexes. Preparation, properties and characterization by ³¹P NMR and application as soluble lubricating oil additives*, Proc. 4th Climax Int. Conf. on Chemistry and Uses of Molybdenum, Ann Arbor 1982, 212
- [295] Patent USA 3 733 345
- [296] Patent USA 4 208 292
- [297] Chmura M., *Przemiany rozpuszczalnych dodatków molibdenowych w warunkach tarcia*, Tribologia, 27 (1996), 505–514
- [298] Chmura M., *Rozpuszczalne dodatki molibdenowe jako modyfikatory tarcia*, Biuletyn ITN, 16 (2004), 270–275
- [299] Chmura M., *Oddziaływanie rozpuszczalnych dodatków molibdenowych z innymi dodatkami w środkach smarowych*, Biuletyn ITN 17 (2005), 37–43
- [300] Sanin P. J., *Termiczeskaja ustojcziwost antiokislitielej uglewodorow tipa kompleksnych sojedineni molibdena*, Neftechimija, 24 (1984), 250–259
- [301] Knappwost A., Schulz P., *Über ternäre Verbindungen als Folge des Reaktionseffektes zwischen Molybdändisulfid und Stahl*, Schmiertechnik Trybologie, 19 (1972), 20–21
- [302] Feher J. J., Farmer H. H., Malone B. W., *Use of dithiocarbamates as lubricant additives*, Proc. Conf. Additives of lubricating oils and metal working fluids, 21–23.09.1983, Siofok, Węgry, 27/1–27/9

- [303] Celichowski G., Piwoński I., *Własności smarowościowe dialkilditiokarbaminianów metali (Zn, Pb, Sb, Bi)*, Materiały z XXI Jesiennej Szkoły Tribologicznej, Łódź 1996, 37–43
- [304] Muraki M., Yamagi Y., Sakaguchi K., *Synergistic effect on frictional characteristics under rolling-sliding conditions due to a combination of molybdenum dialkylthiocarbamate and zinc dithiophosphate*, Tribol. Int., 30 (1997), 69–75
- [305] 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 characteristic of molybdenum based additives*, Wear, 252 (2002), 240–249
- [306] Sanin P. J., Kuzmina G. J., Łozowej J. A., Zajmowska T. A., *Kompleksy molibdiena – sintetyczeskije prisadki k smazocznym masłam*, Nieftiechimija, 26 (1986), 823–827
- [307] Braithwaite E. R., Greene A. B., *A critical analysis of the performance of molybdenum compounds in motor vehicles*, Wear, 46 (1978), 405–432
- [308] Iwanowa E. A., Brairowskij M. F., Bogdanowa G. F., Trofimow G. A., *Funkcjonalnyje swojstwa molibdienosodierzaszczich ditiofosfatow*, Nieftiepierierabotka i Nieftochimija, 11 (1984), 11–13
- [309] Zajmowska T. A., Kuzmina G. N., Sanin P. I., *Kompleksnyje sojedinenija molibdiena kak prisadki k smazocznym masłam*, Chimija i Tiejnologija Topliw i Masiel, (1984), nr 4, 38–39
- [310] Yamamoto Y., Gondo S., *Friction and wear characteristics of molybdenum dithiocarbamate and molybdenum dithiophosphate*, Tribology Trans., 32 (1989), 251–257
- [311] Yamamoto Y., Gondo S., *Environmental effect on the composition of surface film produced by an organo-molybdenum compound*, Tribology Trans., 37, (1994), 182–188
- [312] Łaszchi W. L., Shor G. I., Buyanovski I. A., Borenko L. W., Lichterow S. D., *Some rules for selection of antifriction additives for lubricating oils*, Chimija i Tiejnologija Topliw i Masiel (1985), nr 5, 15–17
- [313] Graham J., Spikes H., Jensen R., *The friction reducing properties of molybdenum dialkylthiocarbamate additives: Part II – Durability of friction reducing capability*, Tribology Trans., 44 (2001), s. 637–647
- [314] Kasrai M., Culter J. N., Gore K., Canning G., Bancroft G. M., Tan K. H., *The chemistry of antiwear films generated by the combination of ZDDP and MoDTC examined by X-ray absorption spectroscopy*, Tribology Trans., 41 (1998), s. 69–77
- [315] Martin J. M., Grossiord C., Le Mogue T., Igarashi J., *Transfer films and friction under boundary lubrication*, Wear, 245 (2000), 107–115
- [316] Grossiord C., Varlot K., Martin J. M., Le Mogue T., Esnouf C., Inoue K., *MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum dithiocarbamate*, Tribology Int., 31 (1998), s. 737–743
- [317] Gondal A. K., Sethuramiah A., *Studies on the tribological behaviour of two oil-soluble molybdenum compounds under reciprocating sliding conditions*, Lubri. Sci., 5–4 (1993), 337–59
- [318] Soejima M., Ejima Y., Wakuri Y., Kitahara T., *Improvement of lubrication for cam and follower*, Tribology Trans., 42, (1999), s. 755–762
- [319] Kitahara A., *Solubilization and catalysis in reserved micelles*, Adv. Colloid Interface Sci., 12 (1980), 109–140
- [320] Inoue K., Watanabe H., Nose Y., *Infrared study of solubilization of carboxylic acid by alkaline earth metal salts of dinonylnaphthalenesulfonic acid in hexane*, J. Colloid Interface Sci., 94 (1983), 229–236
- [321] Papke B. L., *Neutralization of basic oil-soluble calcium sulfonates by carboxylic acids*, Tribology Trans., 31 (1988), 420–426
- [322] Inoue K., Nose Y., *Solubilization by sulfonates and related phenomena*, Tribology Trans., 31 (1988), 76–82
- [323] O'Connor S. P., Crawford J., Moore A., *A tribological study of overbased detergents*, Proc. 8th Int. Colloq. Esslingen, 1992, pp. 7.7.1–13

- [324] Riga A. T., Hong H., Korubrekke R. E., Cahoon J. H., Vinci J. N., *Reactions of overbased sulfonates and sulfurized compounds with ferric oxide*, Lub. Eng., 49 (1993), 65–71
- [325] Cahoon J. M., Riga A. T., Hong H., Vinci J. N., *The chemistry of sulfonates as metalworking additives*, Lub. Eng., 50 (1994), 155–158
- [326] Hong H., Riga A. T., Cahoon J. M., Vinci J. N., *Evaluation of overbased sulfonates as extreme pressure additives in metalworking fluids*, Lub. Eng., 49 (1993), 19–24
- [327] Hong H., Riga A. T., Cahoon J. M., *Evaluation of overbased sulfonates as extreme pressure additives in metalworking fluids – Part II: Lithium and potassium overbased sulfonates*, Lub. Eng., 51 (1995), 147–150
- [328] Giasson S., Espinat D., Palermo T., *Study of microstructural transformation on overbase calcium sulfonates during friction*, Lub. Sci., 5 (1993), 91–111
- [329] Shirahama S., Hirata M., *The effects of engine oil additives on valve train wear*, Proc. 5th Inter. Colloq. Esslingen, 1986, pp. 4.4.1–13
- [330] Kapsa P. H., Martin J. M., Blanc C., Georges J. M., *Antiwear mechanism of ZDDP in the presence of calcium sulphonate detergent*, ASME J. Tribology, 103 (1981), 486–496
- [331] Inoue K., *Calcium borate overbased metallic detergent*, Lub. Eng., 49 (1993), 263–268
- [332] Vipper A. B., Karaulov A., Mischuk O., Cook S., Leahy R., Moreton D., *Tribological performance and mechanism of action of overbased detergents*, Lub. Sci., 7 (1995), 247–259
- [333] Vipper A. B., Ershova A. N., Balak G. M., *Antioxidant properties of overbased detergent – motor oil additives*, Neftepijerierabotka i Neftechimija, (1990), 2, 25–28
- [334] Bertheville B., Deroide B., Zanchetta J. V., Palermo T., *Spectroscopic studies and electronic properties of heat treated calcium sulphonate*, Lub. Sci., 6 (1994), 229–245
- [335] Mazuyer D., Tonck A., Georges J. M., Loubert J. L., *Microtribology, squeeze and friction of colloidal layer*, Lub. Sci., 7 (1995), 309–317
- [336] Palermo T., Giasson S., Buffeteau T., Desbat B., Turlet J. M., *Study of deposit and friction films of overbased calcium sulfonate by PM-IRRAS Spectroscopy*, Proc. 6th Int. Congress on Tribology, Budapest 1993, V.1. 343–348
- [337] Delfort B., Born M., Daoudal B., Dixmier F., Lallement J., *Functionalization of overbased calcium sulfonates – synthesis and evaluation of antiwear and extreme-pressure performances*, Lub. Eng., 51 (1995) 981–990
- [338] Kajdas C., Dominiak M., Firkowski A., Dąbrowski J. R., Misterkiewicz B., *Tribochemistry of some ferrocene derivatives*, ASLE Trans. 25 (1983) 18–30
- [339] Ozimina D., Kajdas C., *Tribological properties and action mechanism of complex compounds of Sn(II) and Sn(IV) in lubrication of steel*, ASLE Trans., 30 (1987), 508–519
- [340] Kajdas C., Fodor J., *Action mechanism of load-carrying performance of a new lubricant additive*, ASLE Trans., 31 (1988), 476–480
- [341] Inoue K., Watanabe H., *Interactions of engine oil additives*, ASLE Trans., 26 (1983), 189–199
- [342] Pawlak Z., *Tribochemistry of Lubricating Oils*, Elsevier, Amsterdam–Boston–London–New York–Oxford–Paris–San Diego–San Francisco–Singapore–Sydney–Tokyo 2003
- [343] Saunders J., *Good news for chlorinated paraffins*, lubricants world, Apr., 5 (1995), 35–36
- [344] Saunders J., *Chlorinated paraffins weather the storm*, Lubricants World, 6 (1996), nr 5, 25–30
- [345] Rounds F. G., *Effect of aromatic hydrocarbons on friction and surface coating formation with three additives*, ASLE Trans., 16 (1973), 141–149
- [346] Kotvis P. V., Huezio L., Millman W. S., Tysoe W. T., *Highly chlorinated methanes and ethanes on ferrous surfaces*, Proc. 201th National Meeting Am. Chem. Soc. Atlanta, 14–19.04.1991, 144–155
- [347] Kotvis P. V., Tysoe W. T., *The surface chemistry of chlorinated hydrocarbon lubrication additives*, Appl. Surf. Sci., 40 (1989), 213–221

- [348] Huezo L. A., Kotvis P. V., Crumer C., Soto C., Tysoe W. T., *Surface chemistry and extreme pressure lubricant additive properties of chloroform on iron*, Appl. Surf. Sci., 78 (1994), 113–122
- [349] Tysoe W. T., Surerus K., Lara J., Blunt T. J., Kotvis P. W., *The surface chemistry of chloroform as an extreme-pressure lubricant additive at high concentrations*, Tribology Lett., 1 (1995), 39–46
- [350] Mason R., Textor M., *The chemisorption of simple-end halogeno-substituted unsaturated hydrocarbons on the α -Fe (111) single crystal surface; photoelectron spectroscopy studies*, Proc. R. Soc. (London), A 356 (1977), 47–60
- [351] Jones R. G., *Halocarbon adsorption on iron (100). The adsorption of carbon tetrachloride studied by AES, LEED, work function change and thermal desorption*, Surf. Sci., 88 (1979), 367–383
- [352] Smetkowski V. S., Cheng C. C., Yates J. T., *The interaction of carbon tetrachloride with Fe(110): A system of tribological importance*, Langmuir, 6 (1990), 147–158
- [353] Sanin P. J., Shepeleva E. S., Ulyanova A. V., Kleimenov B. V., *Effect of lubricating oil additives on wear under friction*, Wear, 3 (1960), 200–218
- [354] Spikes H. A., *Additive-additive and additive-surface interaction in lubrication*, Proc. 6th Inter. Colloq. Esslingen 1988, pp. 4.2.1–12
- [355] Rounds F., *Changes in friction and wear performance caused by interactions among lubricant additives. Additives for lubricants and operational fluids*, Proc. 5th Inter. Colloq. Esslingen 1986, pp. 4.8.1–21
- [356] Ramakumar S. S. V., Bhatnagar A. K., Kapur G. S., Kumar A., Rao A. M., Srivastawa S. P., *ZDDP response in varying hydrocarbon composition of base oils of multicomponent systems – A tribological view of additive interactions*, Proc. 10th Int. Colloqu., Esslingen 1996, 1131–1148
- [357] Franco H. J., Cabrera C. R., Torres M., *Oil Activity Surface Concept on the study of ZDDP-basestock type binary systems, rheotribology of automotive lubricants and fluids*, SAE, Warrendale, 1994, praca 941979, 35–48
- [358] Kulczycki A., Kajdas C., *The influence of base oil properties on the efficiency of action of ZDTP-type additives*, Lub. Sci., 6 (1994), 161–179
- [359] Kulczycki A., *The method of synthetic description of complex processes of lubrication*, Proc. 1th Int. Symposium on Tribochemistry, Łódź 1993, 99–112
- [360] Fox M. F., Pawlak Z., Picken D. J., *Inverse micelles and solubilization of proton donors in hydrocarbon formulations*, Tribology Int., 24 (1991), 341–349
- [361] Papke B. L., Bartley L. S., Migdal C. A., *Adsorption of poly(isobutenyl)succinimide dispersants onto calcium alkylarylsulfonate colloidal dispersion in hydrocarbon media*, Langmuir, 7 (1991), 2614–2619
- [362] Papke B. L., Robinson L. M., *Factors affecting poly(isobutenyl)succinimide dispersant adsorption on surfactant-coated colloidal particles in nonaqueous media*, Langmuir, 10 (1994), 1741–1748
- [363] Peng P., Hong S. Z., *The degradation of zinc dialkyldithiophosphate additives in fully formulated engine oil as studied by P-31 NMR spectroscopy*, Lub. Eng., 50 (1994), 230–235
- [364] Yamaguchi E. S., Onopchenko A., Francisco M., Chan C. Y., *The Relative Oxidation Inhibition Performance of Some Neutral and Basic Zinc Dithiophosphate Salts*, Tribology Trans., 42 (1999), 895–901.
- [365] Shiomi M., Tokashiki M., Tomizawa H., Kuribayashi T., *Interaction between zinc dialkyl dithiophosphate and amine*, Lub. Sci., 1 (1989), 131–147
- [366] Płaza S., *The effect of other lubricating oil additives on the adsorption of zinc dialkyl dithiophosphate on Fe and γ -Fe₂O₃ powders*, ASLE Trans., 30 (1987), 241–247
- [367] Martin J. M., Grossiord C., Le Mogue T., Igarashi J., *Role of nitrogen in tribochemical interaction between ZDTP and succinimide in boundary lubrication*, Tribology Int., 33 (2000), 453–459

- [368] Varlot K., Martin J. M., Grossiord C., Vargiolu R., Vacher B., Iwone K., *A dual-analysis approach in tribochemistry: application to ZDDP/calcium borate additive interactions*, Tribology Lett., 6 (1999), 181–189
- [369] Zhang Z., Kasrai M., Bancroft G.M., Yamaguchi E. S., *Study of the reaction of ZDDP and dispersants using X-ray absorption near edge structure spectroscopy. Part I: Thermal chemical reactions, Part 2: Tribochemical reactions*, Tribology Lett., 15 (2003), 377–394
- [370] Yin Z., Kasrai M., Bancroft G. M., Fyfe K., Colaianni M. L., Tank H., *Application of soft X-ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP, Part II; The effect of detergent and dispersants*, Wear, 202 (1997), 192–201.
- [371] Dowson D. (ed.), *Tribology for Energy Conservation*, Elsevir, 1998
- [372] Jensen R. K., Johnson M. D., Korcek S., Rokosz M. J., *Friction reducing and antioxidant capabilities of engine oil additive systems under oxidative conditions: I – Effects of ligand exchange between MoDTC and ZDTP in hexadecane*, Lub. Sci., 10 (1998), 99–120
- [373] Graham J., Spikes H., Jansen R., *The friction reducing properties of molybdenum dialkyldithiocarbamate additives, Part II – Durability of friction reduction capability*, Tribology Trans., 44 (2001), 337–347
- [374] Rounds F. G., *Effects of organic molybdenum compounds on the friction and wear observed with ZDP-containing lubricant blends*, Tribology Trans., 33 (1990), 345–354
- [375] Tung C. Y., Hsieh S. K., Huang G. S., Kuo L., *Determination of friction-reducing and antiwear characteristics of lubricating engine oils compounded with friction modifiers*, Lub. Eng., 44 (1988), 856–865
- [376] Barros M. J., Bouchet J., Raoult J., Le Mogue T., Martin J., Kasrai M., Yamada Y., *Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses*, Wear, 254 (2003), 863–870
- [377] Fleischauer P. D., Liu J. R., *A comparison of oxidation and oxygen substitution in MoS₂ solid film lubricants*, Tribology Int., 32 (1999), 627–636
- [378] Muraki M., Wada H., *Influence of the alkyl group of zinc dialkyldithiophosphate on the frictional characteristics of molybdenum dialkyldithiocarbamate under sliding condition*, Tribology Int., 35 (2002), 857–863
- [379] Gatto V. J., Bezjak Y. L., *The antioxidant properties of organomolybdenum compounds in engine oils*, Tribology & Lubrication Technology, 59, (2003), 40–47
- [380] Yamamoto Y., Gondo S., Tanaka N., *Effect of graphite on friction and wear characteristics of molybdenum dithiocarbamate*, Tribology Lett., 17 (2004), 55–59
- [381] Yanshen Q., *Investigation of lubricity of sulfurized olefin and dodecyl amine salt of benzotriazole*, ASLE Trans., 27 (1984), 359–363
- [382] Hirate M., Watanabe H., *Friction and wear reducing performance of sulfur-phosphorus type EP additives in four ball tests*, Japan Soc. Lub. Eng., 28 (1983), 615–619
- [383] Sarin R., Tuli D. K., Verma A. S., Rai M. M., Bhatnagar A. K., *Additive interactions: search for synergistic FM-EP-AW composition*, Wear, 174 (1994), 93–102
- [384] Płaza S., *The studies of dibenzyl disulfide tribochemical reactions in the presence of other additives*, Tribology Trans., 32 (1989), 70–76
- [385] Płaza S., *The reactions at steel surfaces of dibenzyl disulphide in the presence of some chlorine compounds in boundary lubrication*, Proc. 5th Inter. Congress on Tribology, Entrub 89, Helsinki 1989, v. 1, 376–381
- [386] McCarroll J. J., Mould R. W., Silver H. S., Sims M. L., Syrett R. J., *The reactions at steel surfaces of chlorine- and sulphur-containing lubricants*, Inst. Mech. Eng., (1978), 23–33
- [387] Płaza S., Kajdas C., Gruziński R., *Tribochemical reactions of some sulphur organic additives*, Proc. Symposium on Tribochemistry, Łódź 1993, 139–161

- [388] Berbezier J., Martin J. H., Kapsa P., *The role of carbon in lubricated mild wear*, Tribology Int., 19 (1986), 115–122
- [389] Rounds F. G., *Carbon; cause of diesel engine wear?*, Praca SAE nr 770829, 1977, 1–11
- [390] Rounds F. G., *Soot from used diesel engine oils – their effects on wear as measured in 4-ball wear tests*, Praca SAE, nr 810499, 1981, 1–14
- [391] Rounds F. G., *The generation of synthetic diesel engine oil soots for wear studies*, Lub. Eng., 40 (1984), 394–401
- [392] Ryason P. R., Chan I. Y., Gilmore J. T., *Polishing wear by soot*, Wear, 137 (1990), 15–24
- [393] Płaza S., Margielewski L., *The adsorption of the zinc diisobutyldithiophosphates and bis(diisobutoxyphosphinothiyl) disulfide on carbon black from n-hexadecane solutions*, Tribology Trans., 36 (1993), 207–212
- [394] Margielewski L., Strombek B., Płaza S., *Wear behaviour of neutral, basic zinc diisobutyldithiophosphates and bis(0,0-diisobutoxyphosphinothiyl) disulphide in the presence of soot*, Proc. 1th Symposium on Tribochemistry, Łódź 1993, 121–128
- [395] Ościk J., *Adsorpcja*, PWN, Warszawa 1979
- [396] Petri J. B., *Infrared and gravimetric study of the surface hydration of γ -alumina*, J. Phys. Chem., 69 (1965), 211–219
- [397] Fischer T. E., Mullins W. M., *Chemical Aspects of Ceramic Tribology*, J. Phys. Chem., 96 (1992), 5690–5701
- [398] Fischer T. E., Tomizawa H., *Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride*, Wear, 105 (1985), 29–45
- [399] Mullins W. M., Fischer T., *Adsorption and Tribochemical Reactions. Materials Research Society Symposium Proceedings/fB158/fP257*, (1990), z publikacji 397
- [400] Fischer T. E., Anderson M. P., Jahanmir S., Salher R., *Friction and wear of tough and brittle zirconia in nitrogen, air, water, hexadecane and hexadecane containing stearic acid*, Wear, 124 (1988), 133–142
- [401] Tomizawa H., Fischer T. E., *Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water: hydrodynamic lubrication at low sliding speed obtained by tribochemical wear*, ASLE Trans., 30 (1987), 41–46
- [402] Sugita T., Ueda K., Kanemura Y., *Material removal mechanisms of silicon nitride during rubbing in water*, Wear, 97 (1984), 1–8
- [403] Gates R. S., Hsu S. M., Klaus E. E., *Tribochemical mechanism of alumina with water*, Tribology Trans., 32 (1989), 357–363
- [404] Kondo H., Aoki M., Seto J., *Tribochemical reactions on the surfaces on thin film magnetic media*, Tribology Trans., 36 (1993), 193–200
- [405] Kondo H., Aoki M., Seto J., *Lubrication mechanism of phosphite and thiophosphite on magnetic film media*, Wear, 160 (1993), 125–130
- [406] Gates R. S., Hsu S. M., *Effect of selected chemical compounds on the lubrication of silicon nitride*, Tribology Trans., 34 (1991), 417–425
- [407] Wei J., Xue Q., *Tribochemical mechanism of Si_3N_4 with additives*, Wear, 162–164 (1993), 1068–1072
- [408] Wei J., Xue Q., *Effect of additive interactions on the friction and wear properties of WC coating*, Wear, 157 (1992), 163–180
- [409] Habeeb J. J., Blahey A. G., Rogers W. N., *Wear and lubrication of ceramics*, I. Mech. E., C132/87, (1987), 555–564
- [410] Sasaki S., *The effects of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride*, Wear, 134 (1989), 185–200
- [411] Studt P., *Influence of lubricating oil additives on friction of ceramics under conditions of boundary lubrication*, Wear, 115 (1987), 185–191
- [412] Hibi Y., Enomoto Y., *Lubrication of Si_3N_4 and Al_2O_3 in water with and without addition of silane coupling agents in the range of 0.05–0.10 mol/l.*, Tribology Int., 28 (1995), 97–105

- [413] Gates R. S., Hsu S. M., *Silicon nitride boundary lubrication. Effect of sulfonate, phenate and salicylate compounds*, Tribology Trans., 43 (2000), 269–274
- [414] Wei J., Fong W., Bogy D. B., Bhatia C. S., *The decomposition mechanisms of a perfluoropolyether at the head/disk interface of hard disk drives*, Tribology Lett., 5 (1998), 203–209
- [415] Chen C. Y., Bogy D. B., Bhatia C. S., *Effects of backbone and endgroup on the decomposition mechanisms of PFPE lubricants and their tribological performance at the head-disk Interface*, J. of Tribology, 123 (2001), 365–367
- [416] Kasai P. H., *Perfluoropolyethers: intramolecular disproportionation*, Macromolecules, 25 (1992), 63–68
- [417] Smart B. E., Dixon D. A., *Heterolytic C-F bond energies and stabilities of poly(perfluoroethers)*, J. Fluorine Chemistry, 57 (1992) 251–258
- [418] Przedlacki M., *Przemiany chemiczne wybranych fluorowanych substancji smarowych przebiegające w warunkach tarcia granicznego*, praca doktorska, UŁ, 2004
- [419] Zhao X., Bhushan B., Kajdas C., *Lubrication studies of head-disk interfaces in a controlled environment: Part 2: Degradation mechanisms of perfluoropolyether lubricants*, Proc. Instn. Mech. Engrs., 214 (2000), Part J. 1–13

INDEKS

- Adhezja
 - definicja, 41
 - elastomerów i polimerów, 141–2
 - histereza, 53–58, 118–119
 - – dwóch kul, 58
 - jednostki, 42
 - powierzchni chropowatych, 60, 73
 - praca, 43
 - praca adhezji
 - – ciecz–ciało, 211
 - – ciecz–ciało stałe, 211
 - siła adhezji
 - – tarcie adhezyjne, 12,13,17, 49, 50
 - – zakresy stosowania modeli, 61–63
 - wpływ innych czynników, 45–47
 - wpływ obciążenia, 44–45
 - wpływ temperatury, 44
 - wpływ warstwy cieczy, 64–68
 - wpływ wilgoci, 72, 73
 - współczynnik, 47
- Adsorpcja
 - ciepło, 216, 315, 350
 - dioksyd tlenku cynku, 310–317, 315
 - dioksyd tlenku cynku w obecności innych dodatków, 355–356
 - disulfidu dibenzylowego w obecności innych dodatków, 366–368
 - fizyczna definicja, 204
 - fizyczna izotermy, 205–206
 - konkurencyjna między dodatkami, 365
 - opis, 204–208
 - rola w smarowaniu granicznym, 209–219
 - stopień pokrycia powierzchni pod ciśnieniem, 216
 - w warunkach dynamicznych, 221
 - znaczenie w tribologii, 310–317
- Afiniczność elektrochemiczna, 239
- AFM – Mikroskop Sił Atomowych, 83
- Alkohole
 - reakcje z elektronami, 251
 - warstwy graniczne, 227–228
- Amontonsa-Coulomba równanie, 11, 84, 89
- Analiza
 - DMT, 51–53
 - Hertza, 50
 - JKR, 51–52
 - menisków w procesie tarcia, 64–68
 - modeli adhezji, 61–63
- Anionorodniki, właściwości, 248
- Azotek krzemu, 374, 382, 384–386
- Badania tribologiczne, 254–258
 - eksploatacyjne, 254–255
 - laboratoryjne, 254
 - makrogeometria styku, 256–257
 - maszyny badawcze, 255–256
 - zużycia w nanoskali, 83
- Bruzdowanie, analiza, 14–16
- Cantilever, 83
- Cermety, 134
- Chemia powierzchni, 375–378, 381
- Chemisorpcja, 206–209
 - asocjacyjna, dysocjacyjna, 206–209
- Ciecze do obróbki metali, 170–172
- Ciekłe środki smarowe, 48–64
- Ciepło
 - adsorpcji ZDTP, 315, 350
 - tarcia, 202
 - zwilżania, 211

- Ciśnienie
– kapilarne Laplace'a, 63–68
– rozłączenia, 68–70
– w styku Hertza, 133
Cyklofosfazeny, 94, 159–160
- Deformacje powierzchni, 12, 18, 125
Detergenty metaliczne, 335
– solubilizacja (roztwarzanie) wody i kwasów organicznych, 337–338, 344–345
– właściwości antyutleniające, 340
– właściwości fizykochemiczne, 335–338
– właściwości tribologiczne, 339–342
– współdziałanie z dyspergatorami z rezerwą alkaliczną, 352–353
– – zobojętnianie kwasów, produktów utlenienia zw. organicznych i tlenków siarki i azotu, 337–338, 344–345
- Dialkilditiokarbaminiany metali, 195–196
Dialkilo(arylo)ditiofosforany metali, 186, 195–196, 241–242
– hydroliza, 301–304
– oligomery, 313
– reakcje na powierzchniach ciał stałych, 317
– reakcje syntezy, 299
– rozkład termiczny, 295–301
– rozkład utleniający, 304–310
– właściwości tribologiczne, 293–295
- Dialkilditiofosforany cynku
– tworzenie warstw granicznych, 357–9
– wpływ na temperaturę rozkładu 356–7
– współdziałanie z detergentami i dyspergatorami, 354–357
– współdziałanie z organicznymi związkami molibdenu, właściwości tribologiczne, 359
- Diament, DLC, 93
Disulfid molibdenu, 80, 181–183, 325, 328–335, 361–364
Disulfid wolframu, 80
- Dodatki metaloorganiczne, 293
Dodatki uszlachetniające środki smarowe, 183–184
– definicja, 148
– depresanty, 194
– dyspergujące, 188–190
– – solubilizacja (roztwarzanie) wody i kwasów organicznych z rezerwą alkaliczną, 344–345
– – właściwości fizykochemiczne, 343–344
– – zobojętnianie kwasów, produktów utlenienia zw. organicznych i tlenków siarki i azotu 337–338
– myjące, 186–188, 335–342
– lepkościowe, 192–193
– przeciwkorozyjne, 190–192
– przeciwтарыowe (modyfikatory tarcia), 196
– przeciwutleniające, 184–186
– przeciwtarczyowe, 194–196
– – dialkilditiofosforany metali, 241–242
– – mechanizm działania, 346–347
– – organiczne związki chlorowców, 354–357
– – organiczne związki siarki,
– przeciwzużyciowe, 195–196
– – kompleksy cyny i miedzi, 342
– – współdziałanie z disulfidami organicznymi, 366–373
– – współdziałanie z dodatkami siarkowymi, 364–366, 368
– wpływ bazy olejowej, 350–351
– współdziałanie pomiędzy dyspergatorami i detergentami, 352–353
- Dysk twardy, smarowanie, 93, 386–389
Dysypacja (rozproszenie) energii, 11, 54–59, 202–203, 244–246
– egzoelektrony, właściwości, 247–248
- Efekt
– Rebindera, 21, 210, 243

- tribogalwaniczny (triboelektryczny), 239–240
- Elastomery, 137
- Elektrochemiczny potencjał, 241
 - wpływ na warstwę graniczną w tarcu materiałów ceramicznych, 241–243
 - w tarcu materiałów ceramicznych, 244–245
- Emulsje wodne, 176–177
- Energia
 - adhezji, 43
 - aktywacji reakcji chemicznej, 228–229
 - kohezji, 41, 43, 226
 - powierzchni, 43
 - powierzchniowa cieczy, 211
- Entalpia
 - adhezji, 213
 - swobodna Gibbsa powierzchni, 210
 - swobodna zwilżania powierzchni, 212
- Erozja kawitacyjna, 236–237
- Estry, 154–156
 - reakcje z elektronem, 251
- Etery, 158–165, 386–389

- FFM (pomiar sił tarcia), 84
- Fluorek grafitu, 179
- Fraktoemisja, 244
- Fuleren, wzór, 79

- Gazowe środki smarowe, 177–178
- Grafit, 179–181
 - HOPG – wysoko zorientowany grafit pirolityczny, 14, 87
- Granica plastyczności, 126
- Graniczna wartość (limit) PV, 102–103
- Guma, 141–142

- Histereza
 - chemiczna, 54–56
 - mechaniczna, 53, 56
 - sprężystości, 57
 - sprężystości w tarcu tocznym, 57–58

- Indeks plastyczności, 73

- Kataliza
 - definicja, 228
 - heterogeniczna, kinetyka reakcji, 229–232
 - w styku tarciovym, 232–233
 - homogeniczna, 229
- Kawitacja, 236–237
- Klastry, 77–79
- Kohezja
 - cząsteczek w warstwie granicznej, 210, 226, 316
 - definicja, 41
 - praca, 43, 226
- Kompozyty, 132
 - cermety, 134–135
 - polimerów i metali, 135–136
 - powłoki z MoS₂, 145–147
 - z grafitem, 147
- Konfiguracje elektronowe cząsteczki tlenu, 263
- Kontakt hertzowski, 90
- Krzywa Stribecka, 101–102
- Kwasy tłuszczowe warstwy graniczne, 221–222, 225–228

- Lepkościowy ciśnieniowy współczynnik, 104
- Lepkość, wpływ
 - ciśnienia, 104
 - efektywna, 108
 - zależność od szybkości ścinania, 112–113
 - szybkości ścinania, 104
 - temperatury, 103
 - zależność od grubości warstwy, 112
- Liczba Hersey'a, 102
- Liczba Poissone'a, 126

- Mapa zużycia, 38–39
- Materiały ceramiczne, 131

- reakcje tribochemiczne, 384–389
 - – olejów polifluoroeterowych (PFPE), 386–389
- rodzaje, 374
- smarowanie, 380–386
- tarcie, 380–384
- właściwości fizykochemiczne, 375–380
- zużycie, 381–384
- Materiały konstrukcyjne, 130–147
- Mechanochemia
 - definicja, 30
 - efekt, 210
- Meniski
 - wpływ na tarcie, 63, 68
 - w styku głowica–dysk komputera, 70–71
- Metale, 131
- Micelle detergentów i dyspergatorów, 336
- Mikromechanizmy (MEMS), 92–95
- Mikro/nanotribologia, 29–30, 76
- Mikroskopia sił atomowych (AFM), 83
- Mikroskopia skaningowa tunelowa (STM) 82
- Model Tomilsona, 86
- Modele tarcia 12, 21
- Moduł
 - odkształcenia postaciowego (ścianania), 125
 - sprężystości (Younga), 125, 142
 - sztywności postaciowej, 125
 - ściśliwości 126

- Nacisk (ciśnienie) w styku tarciovym, 16, 17, 50, 233–234
 - wpływ chropowatości, 236–237
 - wpływ na rozkład dodatków, 235–236
- Nanocząstki, 76–83
 - IF, 80
 - jako dodatki, 80–83
- Nanotribologia, 29, 79, 386, 389
- Napięcie powierzchniowe cieczy, 211
- Naprężenie normalne, 18, 51, 125
- Naprężenie ścianania monowarstwy, 222

- Obszar mezoskopowy, 78
- Odkształcenia
 - lepkość sprężyste, 19, 20
 - normalne, 125
 - plastyczne, 18, 125
 - sprężyste, 18, 125
 - zależność od naprężenia (stali), 127
- Oleje
 - mineralne, 148–151, 162
 - syntetyczne, 151–152

- Pełzanie, 129
- Perfluoropolieter, 386–389
- Pęknięcie, 128
- Polialfaolefiny 152
- Polialkilenoglikole, 156–157
- Polialkilenoperfluoroetery, 158
- Poliamidoimid, 138
- Poliamidy, 131
- Polietyery, 158–165
- Polifenylenosulfid (PPS), 138
- Polimery, 131, 133, 136–140, 145
 - adhezja, 141–142
 - utwardzanie, 141
- Poliimid, 139–140
- Politetrafluoroetylen (PTFE), 137
- Powierzchnia
 - nominalna, 12
 - rzeczywista w styku, 13
 - samosmarująca, 144–145
- Powłoki, 142–144
- Prawo
 - Amontsona-Coulomba, 84, 89
 - Hooke’a, 50

- Reakcje antyutleniające
 - amin aromatycznych, 273
 - 2,6-ditertbutylokrezol, 272
 - fosforanów, 273
 - tioeterów, 274
- Reakcje sonochemiczne w styku tarciovym, 237

- Reakcje tribochemiczne
– badanie wpływu, 258–261
– – egzoelektronów, 240
– – ładunków elektrostatycznych, 238
– – polaryzacja zewnętrzna 239–40
– – procesów elektrochemicznych, 239–240
– mechanizm HSAB, 257
– NIRAH-HSAB, 252
– reakcje tlenu w procesie tarcia, 262–265
– – mechanizm, 264
– – utlenianie związków organicznych, 266–272
- Rehbinder, efekt, 21, 210, 243
- Relaksacja, czas, 20
- Reologia cienkich warstw, 106
- Rozkład ciśnień w łożysku, 99–100
- Równanie Laplace’a, 64
- Sadza, rola w smarowaniu z udziałem dodatków uszlachetniających, 373
- Silany, 160
- Silikony, 159
- Siła
– Laplace’a, 63–68
– tarcia, 11–12
– – geometria styku, 65–68
– van der Waalsa, 85
- Siły
– adhezji rozdzielania, 52–53
– kohezji, 19
– menisku, ciągła warstwa cieczy, 20
– – kula–powierzchnia, 65–68
– – płaskie powierzchnie, 63–64
– tarcia, składowe, 13, 15, 19–21
- Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM), 82
- Smarowanie
– bardzo cienkich warstw, 111
– EHD, 22, 24, 100, 105
– graniczne, 22
– – omówienie 105, 214–215
– – pomiary
– HD, 22–23, 96, 98–100
– mieszane, 22, 98
– płynne, 22
– subgraniczne, 75, 123
- Smarowanie twardych dysków i mikromechanizmów, 121–123
- Smary plastyczne, 164–170
- Smary stałe, 178
„Stick-slip”, 88–89, 92, 113, 115–117
„Stick-slip”, mechanizm na poziomie atomowym, 88, 92
- Stopy metali, 131
- Styk ciało stałe–ciało stałe, Hertza, 50
- Sulfidy organiczne, reakcje z elektronami, 250–251
- Syntetyczne środki smarowe
– podstawowe właściwości, 151–161
– porównanie właściwości, 161–164
– rodzaje
– – alkilocyklopentany, alkilowane aromaty, 161
– – cyklotrifosfazeny, 159
– – dialkilowęglany, 160
– – estry, 153, 156
– – krzemowęglowodorowe, 160
– – perfluoroetery, 158
– – polialfaolefiny, 152
– – polialkilenoglikole, 156–157
– – polialkilenoperfluoroetery, 158
– – polialkilenotetrafluoroetylen, 159
– – polibutyleny, 161
– – polietyry, 158–165
– – silikonowe, 159
– – tetrafluoroetyleny, 159
- struktury chemiczne, 151–160
- Ścinanie warstwy
– szybkość, 24
– uporządkowanie w styku EHD, 235–236
– wytrzymałość, 12–14, 18, 42, 46, 115–116, 221
- Ślizganie, definicja, 9

- Tarcie
- badania, 254–258
 - graniczne, 25
 - kinetyczne, 9
 - makroskala, 76
 - mieszane, 26
 - mikroskala, 76
 - model Bowdena, 12
 - model Deryagina, 21
 - płynne, 22, 25
 - porównanie skali mikro i makro, 29–30, 76
 - proces dysypacji
 - składnik deformacji, 13, 15
 - statyczne, 9
 - suche, 10
 - ślizgowe, 9, 27
 - tarcie smarów stałych,
 - toczone, 27
 - w cieczy, 23
 - wewnętrzne, 10
 - wpływ nacisków, 10
 - w skali atomowej, 86–87
 - zewnętrzne, 10
- Temperatura krytyczna (przejściowa), 209, 215–219, 225–226
- Tiooksomolibdenu pochodne, dodatki
 - działanie antyutleniające, 331–333
 - działanie tribologiczne, 328–333
 - mechanizmy tworzenia warstw granicznych, 333–335
 - otrzymywanie ditiiofosforanów (MoDTP) i ditiokarbaminianów (MoDTC), 325–327
 - rozkład termiczny dialkyloditiofosforanów i ditiokarbaminianów, 327–328
 - – układu binarnego dodatków MoDTC i MoDTP, 329, 331
 - tioorganiczne kompleksy, 325
 - współdziaływanie z dialkyloditiofosforanami cynku,
 - – składy warstw granicznych, 363–364
 - – właściwości tribologiczne, 359–363
- Tlenki ceramiczne
- cyrkonu, 314–316, 374, 383,
 - glinu, 131, 374, 376–379
 - krzemu, 374, 375–376
 - tytanu, 374, 380
- Tlenki żelaza, 169
- Tribochemia, 30, 199–200
- Triboemisja fotonów, elektronów i jonów, 244
- Tribologia
- badania,
 - definicja, 28
- Tribopolimeryzacja, 251–252
- Twarde kwasy i zasady, 252–253
- Twardość ciała stałego, 12, 17
- Układy mikroelektromechaniczne (MEMS), 92
- Ultradźwięki, 237
- Warstwa graniczna
- chemiczna, 25, 97
 - fizyczna, 25, 97
 - – tarcioowo-temperaturowy diagram faz, 120
 - – trwałość, 220, 225
 - – wpływ budowy na trwałość, 226–228
 - – wpływ nacisków, 216–219
 - – wpływ temperatury, 215–219
 - polifosforanowa, 318–324
 - wytrzymałość na ścinanie, 221–224
 - z dialkyloditiofosforanu antymonu, 318–319
 - z dialkyloditiofosforanu niklu, 318–319
- Warstwy nanometrowe, ściśnięte, 113–121
- Warstwy wierzchnie, technologiczna i eksploatacyjna 26, 39–40
- wielocząsteczkowe, 219
 - zaadsorbowane fizycznie, 311–317
- Węglik krzemu, 131, 313–315, 382, 386
- Wiązkość, 128

- Właściwości metali, polimerów
i materiałów ceramicznych,
porównanie, 131–134
- Woda, właściwości, 172–175
- Wolne rodniki, właściwości, reakcje, 248
- Współczynnik
- adhezji, 47
 - lepkościowo-ciśnieniowy, 104
 - Poissona, 51
 - tarcia, 11
 - adhezyjnego, 17
 - bruzdowania 13–16
 - dynamiczny, 118–119, 122
 - statyczny, 118–119
- Wysoko zorientowany grafit pirolityczny (HOPG), 87
- Wytrzymałość na rozciąganie, 124, 126–127
- Wytrzymałość na ścinanie, 12–18
- X-IP – olej cyklofosfazenowy, wzór, 94
- X-100 – olej cyklofosfazenowy, wzór, 94
- Zacieranie, 40
- Zespawanie
- Zjawiska fizykochemiczne w procesie tarcia, opis, 201–204
- Zjawisko selektywnego przenoszenia, 242–243
- Zniszczenie zmęczeniowe, 129
- Zużycie tribologiczne,
- adhezyjne, 34
 - badania, 254–258
 - cieplne, 34
 - definicja, 31
 - frettingowe, 34
 - intensywność, 31
 - mapa, 38–39
 - rodzaje, 31–33
 - ścieranie, 33
 - tribochemiczne, 35
 - utleniające, 36
 - wodorowe, 36–38
 - wpływ temperatury,
 - wpływ warunków tarcia, 38
 - wzór Acharda, 31
 - zmęczeniowe, 33
- Związki siarki organiczne
- adsorpcja na stali, tlenku i siarczku żelaza, 289–304
 - reakcje tribochemiczne, mechanizmy, 287–292
 - reakcje tribochemiczne, produkty 284–287
 - techniki badań reakcji chemicznych, metody immersyjne, 278–288
 - techniki badań reakcji tribochemicznych i właściwości fizykochemicznych, 277–278
 - utlenianie disulfidów, 282–283
 - właściwości tribologiczne, 278–279
- Zwilżanie powierzchni, 210–213
- Żywice
- epoksydowe, 139–140
 - fenolowolformaldehydowe, 139

SPIS TREŚCI

Od Autorów	3
Wstęp	5

WSTĘP DO TRIBOLOGII

1. OGÓLNE POJĘCIA I DEFINICJE	9
1.1. Tarcie i jego rodzaje	9
1.1.1. Tarcie suche	10
1.1.2. Tarcie płynne	22
1.1.3. Tarcie graniczne i mieszane	24
1.1.4. Tarcie ślizgowe i toczne	26
1.2. Tribologia, tribochemia, mikro/nanotribologia	28
2. ZUŻYCIE TRIBOLOGICZNE I JEGO RODZAJE	31
3. ADHEZJA	41
3.1. Adhezja ciał stałych	41
3.2. Adhezja i mikromechaniczne właściwości powierzchni tarcia ciał stałych	48
3.3. Wpływ menisków na tarcie	63
4. TARCIE NA POZIOMIE ATOMOWYM – NANOTRIBOLOGIA	76
4.1. Klastry, nanocząsteczki	77
4.2. Badania w nanoskali	83
4.3. Mikromechanizmy	92
5. SMAROWANIE POWIERZCHNI TARCIA	96
5.1. Smarowanie hydrodynamiczne i elastohydrodynamiczne	98
5.2. Smarowanie graniczne	105
5.3. Reologia cienkich warstw cząsteczkowych	106
5.4. Tarcie międzyfazowe i graniczne	109
5.5. Smarowanie bardzo cienkich warstw – opis zjawisk	111
5.5.1. Tarcie w warstwie pośredniej	112
5.5.2. Cząsteczkowe wydarzenie podczas ścinania; <i>stick-slip</i>	115
5.5.3. Smarowanie twardych dysków i mikromechanizmów	121
6. MATERIAŁY TRIBOLOGICZNE	124
6.1. Właściwości materiałów konstrukcyjnych	124
6.1.1. Moduły sprężystości	125
6.1.2. Granica plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie	126
6.1.3. Nagłe pęknięcie i wiązkość	128
6.1.4. Zniszczenie zmęczeniowe	129
6.1.5. Pełzanie	129
6.1.6. Wpływ środowisk aktywnych na objętościowe własności mechaniczne	130
6.2. Materiały konstrukcyjne	130
6.2.1. Materiały ceramiczne i ich kompozyty	134

6.2.2. Kompozyty polimerów i metali	135
6.2.3. Polimery	136
6.2.3.1. Polimery jako materiały konstrukcyjne, smary stałe i środki wiążące	137
6.2.3.2. Metody utwardzania polimerów	141
6.2.3.3. Guma	141
6.2.4. Powłoki	142
6.2.4.1. Powłoki samosmarujące	144
6.2.4.2. Powłoki kompozytowe z MoS ₂	145
6.2.4.3. Powłoki kompozytowe z grafitem	147
6.3. Środki smarowe	148
6.3.1. Oleje smarowe	148
6.3.1.1. Mineralne oleje smarowe	148
6.3.1.2. Syntetyczne oleje smarowe	151
6.3.2. Smary plastyczne	164
6.3.3. Ciecze chłodząco-smarujące	170
6.3.3.1. Woda	172
6.3.3.2. Emulsje	176
6.3.4. Gazowe środki smarowe	177
6.3.5. Stałe środki smarowe	178
6.3.5.1. Grafit	179
6.3.5.2. Disulfid molibdenu i inne tlenowce molibdenu, wolframu, niobu i tantalum	181
6.4. Dodatki uszlachetniające środki smarowe	183
6.4.1. Dodatki przeciwutleniające	184
6.4.2. Dtergenty i dyspergatory	186
6.4.3. Inhibitory korozji	190
6.4.4. Dodatki lepkościowe	192
6.4.5. Depresatory	194
6.4.6. Dodatki smarnościowe	194

TRIBOCHEMIA

7. ZJAWISKA FIZYKOCHEMICZNE WYSTĘPUJĄCE W STYKU TARCIOWYM	201
7.1. Opis zjawisk fizycznych w styku tarciovym	201
7.2. Adsorpcja i chemisorpcja	204
7.3. Rola adsorpcji w smarowaniu granicznym, zwilżanie powierzchni ciała stałego	209
7.4. Mechanizm tworzenia warstw granicznych i ich właściwości tribologiczne	219
7.5. Kataliza	228
7.6. Rola nacisków w przebiegu reakcji tribochemicznych	233
7.7. Wpływ ładunków elektrostatycznych na reakcje tribochemiczne	238
7.8. Triboemisja fotonów, elektronów i jonów	244
8. BADANIA TRIBOLOGICZNE I REAKCJE TRIBOCHEMICZNYCH	254
8.1. Badania tribologiczne	254
8.2. Badania reakcji tribochemicznych	258
9. REAKCJE TLENU W UKŁADZIE TARCIOWYM	262
9.1. Utlenianie związków organicznych	266
9.2. Reakcje antyutleniaczy	272
10. WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE, REAKCJE CHEMICZNE I TRIBOCHEMICZNE DODATKÓW USZLACHETNIAJĄCYCH ŚRODKI SMAROWE PODCZAS TARCIA	277
10.1. Organiczne związki siarki	277

10.1.1. Wpływ struktury organicznych związków siarki na ich właściwości tribologiczne	278
10.1.2. Reaktywność chemiczna, utlenianie i właściwości adsorpcyjne sulfidów	279
10.1.3. Reakcje tribochemiczne siarki i sulfidów	284
10.1.4. Mechanizmy reakcji tribochemicznych sulfidów	287
10.2. Dodatki metaloorganiczne	293
10.2.1. Dialkilo(arylo)ditiiofosforany metali	293
10.2.1.1. Właściwości tribologiczne dialkilo(arylo)ditiiofosforanów metali	293
10.2.1.2. Rozkład termiczny dialkilo(arylo)ditiiofosforanów cynku.	295
10.2.1.3. Hydroliza dialkiloditiiofosforanów metali	301
10.2.1.4. Rozkład utleniający dialkiloditiiofosforanów cynku	304
10.2.1.5. Adsorpcja dialkiloditiiofosforanów cynku na powierzchniach ciał stałych	310
10.2.1.6. Mechanizmy działania przeciwzużyciowego i przeciwwzartarcio- wego dialkiloditiiofosforanów metali	317
10.2.1.7. Powstawanie warstw polifosforanowych z dialkilo(arylo)ditiio- fosforanów cynku	320
10.2.2. Tioorganiczne kompleksy molibdenu	325
10.2.2.1. Otrzymywanie ditiiofosforanów i ditiokarbaminianów molibdenu	325
10.2.2.2. Rozkład termiczny ditiiofosforanów i ditiokarbaminianów molibdenu	327
10.2.2.3. Działanie tribologiczne i przeciwutleniające kompleksów molibdenu	328
10.2.2.4. Mechanizmy działania ditiiofosforanów i ditiokarbaminianów molibdenu w styku tarciovym	333
10.2.3. Detergenty metaliczne	335
10.2.3.1. Fizykochemiczne właściwości detergentów metalicznych	335
10.2.3.2. Właściwości tribologiczne	339
10.2.4. Inne dodatki metaloorganiczne	342
10.3. Dyspergatory; zastosowanie i właściwości fizykochemiczne	342
10.4. Mechanizmy działania i właściwości tribologiczne chlorowcoorganicznych do- datków uszlachetniających do olejów smarowych	345
10.5. Mechanizmy działania układów binarnych i kompozycji dodatków uszlachetnia- jących	347
10.5.1. Współdziaływanie ZDTP z detergentami i dyspergatorami	354
10.5.1.1. Warstwy graniczne ZDTP z detergentami i dyspergatorami	357
10.5.2. Współdziaływanie organicznych związków molibdenu z dialkiloditiio- fosforanem cynku	359
10.5.2.1. Właściwości tribologiczne, mechanizm działania	359
10.5.2.2. Skład warstwy granicznej w układzie dodatków MoDTC/ZDTP	363
10.5.3. Współdziaływanie organicznych związków siarki z innymi dodatkami ...	364
10.5.4. Właściwości tribologiczne i mechanizmy reakcji tribochemicznych układów binarnych disulfidu dibenzylowego i innych dodatków uszlachetniających ...	366
11. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I TRIBOLOGICZNE ORAZ REAKCJE TRIBOCHEMICZNE MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH	374
11.1. Właściwości fizykochemiczne materiałów ceramicznych	374
11.2. Właściwości tribologiczne materiałów ceramicznych	380
11.3. Reakcje tribochemiczne na powierzchniach materiałów ceramicznych	384
Spis literatury	390
Indeks	409