

Hieronim Piotr Janecki

**CHEMIA
WARSTW WIERZCHNICH
W TRIBOLOGII**

Hieronim Piotr Janecki

CHEMIA
WARSTW WIERZCHNICH
W TRIBOLOGII

Carpe viam, donec venias ad fluminis ortus.
Pokonuj drogę, dopóki nie dojdiesz do źródeł strumienia.

Mojej najbliższej Piątce
To my Five by my side



Æ Academic Publishing
2016

Copyright © 2015 Hieronim Piotr Janecki

Wszystkie prawa zastrzeżone

Redakcja: Milena Schefs

Skład i łamanie: Katarzyna Królak

Æ Academic Publishing
501 W. Broadway Ste 186
San Diego, CA 92101
USA

www.aeAcademicPublishing.com
contact@aeAcademicPublishing.com

1st paperback edition: published by Æ Academic Publishing, 2016

ISBN:

978-0-9961021-9-3

LCCN:

2016932960

Spis skrótów i oznaczeń

AISI	skrót od ang. <i>American Iron and Steel Institute</i> – Amerykański Instytut Węgla i Stali
AISI 4130	niskowęglowy stop stali, opisany przez AISI
ASTM	skrót od ang. <i>American Society for Testing and Materials</i> – Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów, główna organizacja opracowująca normy w Stanach Zjednoczonych
ASTM G77–05(2010)	skrót od ang. <i>Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test</i> – Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów
Bz	benzen
But. Ac	octan butylu
Cca	chromatografia kolumnowa
CP	cyklopentadien
DMF	dimetyloformamid
FcH	ferrocen
Fc	ferrocenyl
Fe red.	<i>ferrum reductum</i>
Ecr	skrót od ang. <i>electric contact resistance</i> – elektryczny opór kontaktowy
EP	skrót od ang. <i>extreme pressure</i> – tu: wysoki nacisk
Et ₂ NH ₂	dietyloamina
Et ₂ O	eter dietylowy
EtOH	alkohol etylowy
DCP	dicyklopentadien
FcH	ferrocen
FM	skrót od ang. <i>friction modifiers</i> – modyfikatory tarcia; dodatki, które obniżają tarcie elementów silnika
FSSW	skrót od ang. <i>friction stir spot welding</i> – zgrzewanie punktowe

IR	skrót od ang. infra red – spektrofotometria w podczerwieni
Kcal	kilokaloria; hist. jednostka ciepła autożsamiana z energią równą 1,487 kJ
LiBr	bromek litu
LISI	skrót od ang. <i>laser induced surface improvement</i> – indukowana laserem modyfikacja powierzchni
MD	skrót od ang. <i>molecular dynamics</i> [1] – dynamika molekularna, numeryczne rozwiązywanie i komputerowa symulacja przestrzeni fazowej dla modelu układu molekuł
MPa	megapaskal, jednostka ciśnienia, 1 MPa = 1 000 000 Pa = 10 ⁶ (milion) Pa = 10,19716 at = 10,19716 kG/cm ²
Nm	nanometr, podwielokrotność metra, 1 nm = 0,001 μm = 1 * 10 ⁻⁹ m = 1000 pm = 10 Å
μm	mikrometr, podwielokrotność metra, μm = 1 * 10 ⁻⁶ m
pasma Ludersa	pasma pojawiające się podczas płynięcia plastycznego próbki żelaznej, w której występuje wyraźna granica plastyczności
PDCA	skrót od ang. <i>Plan-Do-Check-Act</i> (inaczej koło Deminga) – schemat ilustrujący podstawową zasadę ciągłego ulepszania (ciągłego doskonalenia, <i>kaizen</i>), stworzoną przez Williama Edwarda Deminga, amerykańskiego specjalistę statystyka pracującego w Japonii
pm	pikometr, podwielokrotność metra, 1 pm = 0,000000000001 m = 1 * 10 ⁻¹² m
TLC	skrót od ang. <i>thin layer chromatography</i> – chromatografia cienkowarstwowa
REM	skrót od niem. <i>Raster Elektron Mikroskopie</i> [2] – rastrowy mikroskop elektronowy, patrz SEM
SEM	skrót od ang. <i>scanning electron microscope</i> – skaningowy mikroskop elektronowy
THF	tetrahydrofuran
TWW	technologiczna warstwa wierzchnia

Spis treści

WSTĘP	1
ROZDZIAŁ 1. OPIS PROBLEMU BADAWCZEGO	3
1.1. WPROWADZENIE	3
1.2. GENEZA I CEL PRACY, ZAKRES BADAŃ	9
1.2.1. Metody badawcze i aparatura	11
ROZDZIAŁ 2. SYSTEMATYKA STANU WIEDZY DOTYCZĄCEJ WARSTW WIERZCHNICH W TRIBOLOGII	13
2.1. POWIERZCHNIA	13
2.2. POJĘCIE WARSTWY WIERZCHNIEJ	15
2.2.1. Warstwa wierzchnia jako międzyfazowa powierzchnia fizyczna	15
2.2.2. Warstwa wierzchnia materiału	16
2.3. TWORZENIE WARSTW WIERZCHNICH W TRIBOLOGII	20
2.3.1. Adsorpcja w warstwie wierzchniej	22
2.3.2. Przemiany zachodzące w warstwie wierzchniej. Energia tarcia	27
2.4. WARSTWY PRZECIWTARCIOWE I PRZECIWZUŻYCIOWE. STEARYNIAN NA MIEDZI	33
2.4.1. Mechanizmy przemian kwasów	33
ROZDZIAŁ 3. WARSTWA WIERZCHNIA W TRIBOLOGII	37
ROZDZIAŁ 4. ANALIZA PROCESÓW TRIBOCHEMICZNYCH	47
4.1. SMAROWANIE W WARUNKACH TARCIA GRANICZNEGO	49
4.2. WARSTWY GRANICZNE W SYSTEMIE TRIBOLOGICZNYM	54
4.3. CHARAKTERYSTYKA DODATKÓW USZLACHETNIAJĄCYCH. OLEJE SMAROWE	60

4.3.1. Dodatki smarnościowe	61
4.3.2. Mechanizm działania dodatków smarnościowych	62
4.3.3. Dodatki siarkowe w smarowaniu granicznym	65
4.4. ZASTOSOWANIE POCHODNYCH FERROCENU	67
4.5. HIERARCHIA POZIOMÓW ODDZIAŁYWANIA W TRIBOLOGII I TRIBOCHEMII	71
ROZDZIAŁ 5. SYMULACJA PROCESU TWORZENIA PRZECIWZUŻYCIOWYCH WARSTW WIERZCHNICH W OBECNOŚCI POCHODNYCH FERROCENU	
5.1. OLEJ BAZOWY DO BADAŃ SYMULACYJNYCH	76
5.2. WYBÓR ZWIĄZKÓW	76
5.3. SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA BADANYCH ZWIĄZKÓW	78
5.3.1. Syntezy związków. Ferrocen. Schemat I	81
5.3.2. Syntezy związków. Monoacetyloferrocen XXIII. Schemat II	82
5.3.3. Ferrocenyloetanol XXIV. Schemat II	82
5.3.4. d 1,1'-dialkilodiketony II-IV. Schemat III	83
5.3.5. 1,1'-di- α -hydroksyalkiloferoceeny V-VII. Schemat III ...	83
5.3.6. Synteza 1,1'-di- α -hydroksymetyloferrocenu. Schemat IV	85
5.3.6.1. Kwas ferrocenyloodikarboksylowy Fc-(COOH) ₂ – VIII	85
5.3.6.2. Ester metylowy kwasu ferrocenyloodikarboksylowego IX, Fc(COOCH ₃) ₂	85
5.3.6.3. 1,1'-di- α -hydroksymetyloferrocen. Schemat IV	86
5.3.7. Synteza 1-metylo, 1'-etylo-di- α -hydroksyferrocenu XV. Schemat V	86
5.3.7.1. Ester metylowy kwasu ferrocenylokarboksylowego XIII. Schemat IV	86
5.3.7.2. 1-acetylo-1'-karboksymetyloferrocen XIV	87
5.3.8. Przemiana 1,1'di- α -hydroksyalkiloferoceenów w 2tia[3] ferrocenofany – sulfidy ferrocenowe Fe(CHR) ₂ S	87
5.3.9. Synteza związków znakowanych siarką ³⁵ S i żelazem ⁵⁹ Fe	89
5.3.9.1. Ba ³⁵ SO ₄	89
5.3.9.2. Ba ³⁵ S	89
5.3.9.3. Fe ³⁵ S	89
5.3.9.4. H ₂ ³⁵ S i sulfidy ferrocenyloalkilowe znakowane siarką ³⁵ S	90
5.3.9.5. ⁵⁹ Fe(C ₅ H ₅) ₂ = ferrocen = ⁵⁹ FcH	91
5.3.9.6. Synteza ferrocenu metodą elektrochemiczną	91

5.4. PRZYGOTOWANIE KOMPOZYCJI SMAROWYCH DO BADAŃ	92
5.5. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNYCH	92
5.5.1. Ocena właściwości przeciwtarciowych, przeciwwzrostowych i przeciwwzrostowych za pomocą aparatu czterokulowego	92
5.5.2. Ocena właściwości przeciwtarciowych i przeciwwzrostowych	93
5.5.3. Charakterystyki tribologiczne. Tribometr USB-2	94
5.5.4. Badanie właściwości przeciwwzrostowych metodą radioizotopową	95
5.5.5. Metodyka modelowych badań znacznikowych w obecności siarki ³⁵ S	97
5.5.6. Metodyka badań wykonywanych za pomocą tribometru typu trzpień-tarcza	97
5.5.7. Metodyka badań wykonywanych za pomocą tribometru T-11	98
5.5.8. Wyznaczanie zależności współczynnika tarcia od zadanego obciążenia za pomocą maszyny tarcowej Almena-Wielanda	98
5.5.9. Wyznaczanie zależności współczynnika tarcia i zużycia od temperatury za pomocą termotribometru TTM-1	99
5.5.10. Ocena materiału po badaniach tarcowych i modelowych	101
5.5.11. Ocena warstw wierzchnich po badaniach tribologicznych	101
5.5.12. Ocena substancji smarowej po badaniach tribologicznych	102
5.5.13. Badania modelowe na proszkach	102
5.6. BADANIA W UKŁADACH MODELOWYCH NA DRUTACH	103
5.7. SPOSÓB OPRACOWANIA STATYSTYCZNEGO WYNIKÓW BADAŃ	105
5.7.1. Ocena błędów pomiarów zużycia	105
ROZDZIAŁ 6. WYNIKI BADAŃ WARSTW	107
6.1. WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH	107
6.1.1. Ocena zużycia metodą radioizotopową	109
6.2. CHARAKTERYSTYKI TRIBOLOGICZNE ROZTWORÓW OLEJOWYCH BADANYCH ZWIĄZKÓW	110

6.2.1.	Pomiar zużycia w funkcji stężenia	110
6.2.2.	Badanie działania przeciwzużyciowego pochodnych siarkowych ferrocenu	112
6.2.3.	Zmiany momentu tarcia i współczynnika tarcia	113
6.2.3.1.	Zmiany momentu tarcia w funkcji czasu	113
6.2.3.2.	Zależność współczynnika tarcia od obciążenia	114
6.2.3.3.	Zmiana współczynnika tarcia w czasie	115
6.2.3.4.	Zależność współczynnika tarcia od temperatury pod powierzchnią tarcia	115
6.2.3.5.	Wpływ temperatury środka smarowego na współczynnik tarcia	116
6.2.4.	Badania działania przeciwtarciowego	117
6.3.	ZMIANY ZACHODZĄCE NA POWIERZCHNI METALU ..	119
6.3.1.	Przemiany zachodzące na powierzchni proszków metali	121
6.3.1.1.	Ocena reaktywności sulfidów według temperatury reakcji z żelazem	122
6.3.1.2.	Ocena reaktywności sulfidów według temperatury reakcji z miedzią	122
6.3.2.	Analiza derywatogramów	125
6.3.3.	Zmiany zachodzące na powierzchni drutów. Metoda gorącego drutu	127
6.4.	STATYCZNE BADANIA TERMICZNE W ROZTWORZE SULFIDU W OLEJU PARAFINOWYM	129
6.4.1.	Analiza SEM/EDS	130
6.5.	ZMIANY ZACHODZĄCE W ROZTWORACH OLEJOWYCH TESTOWANYCH ZWIĄZKÓW	132
6.5.1.	Metoda chromatografii cienkowarstwowej (TLC)	132
6.5.2.	Metoda radioizotopowa	133
6.5.3.	Metoda adsorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) ..	134
6.6.	APROKSYMACJA PRZEBIEGU KRZYWYCH ZALEŻNOŚCI FUNKCYJNYCH	134
ROZDZIAŁ 7.	PODSUMOWANIE	137
7.1.	MECHANIZM DZIAŁANIA ZWIĄZKÓW FERROCENOWYCH W PROCESIE TARCIA	145
7.2.	MODELOWANIE SULFIDÓW	148
7.2.1.	Warunki modelowania	152
7.3.	WNIOSKI KOŃCOWE	158
7.4.	PERSPEKTYWY ROZWOJU BADAŃ	159

Spis rysunków

Rys. 1.	Model warstwy wierzchniej elementu pary kinematycznej	5
Rys. 2.	Model warstwy tlenkowej (według Pytki)	5
Rys. 3.	Zdjęcie SEM ukazujące warstwę molibdenową na chromowanej stali	6
Rys. 4.	Tribologia – schemat relacji pomiędzy składnikami systemu tribologicznego	7
Rys. 5.	Relacje pomiędzy tribologią a inżynierią warstw powierzchniowych (według Dobrzańskiego i Burakowskiego)	8
Rys. 6.	Schemat programu pracy	11
Rys. 7.	Schematyczny plan badań	11
Rys. 8.	Schemat i obszary oddziaływań związków modelowych w badanych systemach tribochemicznych i termicznych	12
Rys. 9.	Warstwa wierzchnia – faza C – jako międzyfazowa powierzchnia fizyczna	16
Rys. 10.	Ogólny diagram procesu tribologicznego	20
Rys. 11.	Przenoszenie informacji przez system tribologiczny (według Czichosa)	21
Rys. 12.	System tribologiczny (według Czichosa)	22
Rys. 13.	Podstawowe definicje w adsorpcji	23
Rys. 14.	Przykład chemisorpcji różnych związków na hipotetycznej powierzchni	24
Rys. 15.	Zmiana potencjału cząsteczki H_2 zbliżającej się do powierzchni	25
Rys. 16.	Klasyfikacja izoterm adsorpcji (według Brunauera)	26
Rys. 17.	Cząsteczki kwasu oleinowego na powierzchni, d – średnica cząsteczki, D – średnica kropli	26
Rys. 18.	Rozkład energii tarcia (według Kuhna)	28

Rys. 19.	Model mikroskopu AFM zastosowanego do symulacji rozproszenia energii (według Singera)	29
Rys. 20.	Przedstawienie dwóch płytek Al 6050-T6 wraz z siatką odkształceń między dwoma stalowymi elementami aparatu do badania rozproszenia energii (według Awanga i Muciny)	30
Rys. 21.	Schemat urządzenia do symulacji warunków granicznych	31
Rys. 22.	Schemat modelowej siatki Al 6111 ze stopu Al 6061-T6, stosowanej do symulacji rozproszenia energii	32
Rys. 23.	Schematyczne przedstawienie budowy filmu granicznego	34
Rys. 24.	Przemiany kwasu na miedzianej powierzchni tarcia	34
Rys. 25.	Hipotetyczne produkty reakcji kwasu stearynowego z powierzchnią	35
Rys. 26.	Schemat obrazujący rodzaje tarcia, opracowany na podstawie analizy danych z literatury i badań własnych	37
Rys. 27.	Typy tarcia i smarowania elementów maszyn, sklasyfikowane według wartości kryterium R	39
Rys. 28.	Obrazowy schemat kontaktu między dwiema powierzchniami ślizgającymi się wzajemnie w ruchu posuwisto-zwrotnym	40
Rys. 29.	Obraz przekroju powierzchni tarcia wykonanej z mieszanki gumowej, z uwzględnieniem topografii powierzchni (po lewej); SEM powierzchni stali (po prawej) – według Graneta	41
Rys. 30.	Schemat oddziaływania disulfidów organicznych z powierzchnią tarcia (według Forbesa)	41
Rys. 31.	Animacja oddziaływań cząsteczki disulfidu na hipotetycznej powierzchni Fe	42
Rys. 32.	Animacja oddziaływania disulfidu z elementami powierzchni	42
Rys. 33.	Animacja 3D, układ według Forbesa, etap II	43

Rys. 34.	Graficzna ilustracja krotności odłożonych hipotetycznych wiązań C-S na długości podziałki mikroskopu elektronowego SEM	43
Rys. 35.	Model disulfidu wygenerowany za pomocą szkicownika chemicznego	44
Rys. 36.	Model disulfidu wygenerowany za pomocą programu animacyjnego: długość przekroju ok $20 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 20 \text{ angstromów}$	44
Rys. 37.	Tarcie w nanoskali: amorficzny węgiel–diamant	47
Rys. 38.	Modele filmów granicznych	50
Rys. 39.	Modele działania dodatków disulfidowych w warunkach smarowania granicznego	51
Rys. 40.	Schematyczny model warstwy wierzchniej (według Klenza)	52
Rys. 41.	Model filmu granicznego (według Wagnera i Keila)	52
Rys. 42.	Model Wachala (za: Hebda i Wachal)	53
Rys. 43.	Ogólny schemat warstwy wierzchniej	54
Rys. 44.	Wyniki badań izotopowych tworzenia warstwy granicznej podczas smarowania węzła tarcia heksadekanem z różnymi dodatkami (według Wagnera i Keila)	55
Rys. 45.	Reakcja disulfidu dibenzylu z powierzchnią stalową (0,8% roztwór w heksadekanie), test 10-minutowy (według Spikesa i Camerona)	56
Rys. 46.	Zależność współczynnika tarcia od temperatury (według Spikesa i Camerona)	57
Rys. 47.	Trzy typy modeli kontaktów powierzchni tarcia	58
Rys. 48.	Schemat ilustrujący reakcje disulfidów w warunkach smarowania granicznego (według Płazy)	65
Rys. 49.	Koncepcja anionorodnikowa	66
Rys. 50.	Schemat anionorodnikowego działania dodatków EP (według Kajdasa)	67
Rys. 51.	Poziomy oddziaływania w węźle tarcia	72
Rys. 52.	Hierarchia danych wejściowych do obliczeń współczynnika tarcia w tribologii i tribochemii	73

Rys. 53.	Ogólne wzory substancji stosowanych w badaniach wstępnych oraz badaniach podstawowych	77
Rys. 54.	Struktury chemiczne badanych związków siarkoorganicznych	77
Rys. 55.	Synteza ferrocenu	78
Rys. 56.	Synteza monoacetyloferrocenu XXIII oraz ferrocenyloetanolu XXIV	78
Rys. 57.	Synteza 1,1'-diketonów oraz 1,1'-dialkoholi ferrocenowych	79
Rys. 58.	Synteza 1,1'-ferrocenyloдимetanolu X	79
Rys. 59.	Synteza 1-etylo-1'-metylodihydroksyferrocenu	80
Rys. 60.	Związki wyjściowe do syntezy 1,3-dialkilo-2tia[3]ferrocenofanów	80
Rys. 61.	Synteza 1,3-dialkilo-2-tia[3]ferrocenofanów	81
Rys. 62.	Synteza 1,1'-dialkilo-2oxa[3]ferrocenofanów	81
Rys. 63.	Struktura dioli, które przedstawia tabela 6	84
Rys. 64.	Schemat zestawu szklanego do syntezy w skali mikro $H_2^{35}S$ i znakowanych siarką ^{35}S sulfidów	90
Rys. 65.	Schemat otrzymywania sulfidów ferrocenowych ze znaczonymi atomami siarki	90
Rys. 66.	Schemat elektrolizera do syntezy FcH znakowanego żelazem ^{59}Fe	91
Rys. 67.	Schemat termotribometru	100
Rys. 68.	Zmodernizowana wersja termotribometru TTM-1	101
Rys. 69.	Schemat blokowy urządzenia do badania metodą gorącego drutu	104
Rys. 70.	Histogram zużycia (w $\mu g/km$), metoda radioizotopowa	109
Rys. 71.	Zależność ilości osadzonej siarki (na powierzchni brązu łożyskowego B 1010) od temperatury prowadzenia eksperymentu	110
Rys. 72.	Zależność wielkości zużycia od stężenia dla roztworów ferrocenu I i sulfidu XVIII. Test czterokulowy, obciążenie 1000 N	111

Rys. 73.	Zmiana momentu tarcia w czasie, tribometr PT-1p (roztwory związków XVII i XVIII, $c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, obciążenie 1000 N, $t = 20 \text{ s}$)	113
Rys. 74.	Zależność współczynnika tarcia od obciążenia, maszyna tarciova Almena–Wielanda, roztwory związków XVI –XVIII, $c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$	114
Rys. 75.	Uśrednione przebiegi zmian współczynnika tarcia dla sulfidów XVI–XVII (tribometr T-11, w układzie pary kinematycznej: kulka ze stali ŁH-15 i krążek z brązu B 1010, obciążenie 5 N, czas testu 900 s)	115
Rys. 76.	Zależność współczynnika tarcia od temperatury pod powierzchnią tarcia (maszyna tarciova Almena–Wielanda, roztwory związków XVI–XVIII, $c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$)	116
Rys. 77.	Zależność współczynnika tarcia od temperatury dla stałego obciążenia 120 N, $P = 2100 \text{ N/mm}^2$, termotribometr TTM-1, $V = 0,24 \text{ m/s}$	117
Rys. 78.	Zmiana zawartości żelaza ferrocenowego na powierzchni pary trącej, czas 10 h, urządzenie trzępień–tarcza, roztwór związku XVIII, $c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$	119
Rys. 79.	Przebieg zmian zawartości siarki ^{35}S z sulfidów ferrocenowych XVI-XIX na powierzchni pary trącej w funkcji czasu oraz rodzaju związku, urządzenie trzępień–tarcza, czas $t = 20$ godzin, $c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$	120
Rys. 80.	Analiza powierzchni próbek brązu B 1010 po badaniach w roztworach związku XVIII	121
Rys. 81.	Obraz powierzchni proszku miedzanego wygrzewanego w temperaturze 401 K w obecności sulfidu XVIII, powiększenie 500 razy	123
Rys. 82.	Obraz z mikroanalizatora rentgenowskiego – rozkład atomów żelaza na powierzchni proszku przedstawionej na rys. 81	123
Rys. 83.	Obraz z mikroanalizatora rentgenowskiego – rozkład atomów siarki na powierzchni proszku przedstawionej na rys. 81	124
Rys. 84.	Obraz z mikroanalizatora rentgenowskiego – rozkład atomów tlenu na powierzchni proszku przedstawionej na rys. 81	124

Rys. 85.	Zmiana reaktywności chemicznej $I_R = f_T$ wybranej grupy roztworów sulfidów ferrocenowych w oleju parafinowym, $c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$	128
Rys. 86.	Warstwy reakcyjne na drucie po testach w roztworze związku XVIII, powiększenie 300 razy, $c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$; drut $d = 0,08 \text{ mm}/80 \text{ }\mu\text{m}$	128
Rys. 87.	Przekrój próbki drutu przedstawionego na rys. 86. Fotografia SEM przekroju drutu oraz warstwy reakcyjnej utworzonej z roztworu związku XVIII, $c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, powiększenie 300 razy (po lewej), oraz rozkład atomów siarki na przekroju (po prawej)	129
Rys. 88.	Obraz polerowanej powierzchni płytki wykonanej z miedzi, zarejestrowany za pomocą mikroskopu elektronowego po testach termicznych	131
Rys. 89.	Chromatogramy TLC analizowanych roztworów	132
Rys. 90.	Zmiana stężenia siarki w sulfidach XVI–XIX w badanym roztworze olejowym, wyjściowe $c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$	133
Rys. 91.	Krzywa pierwszej pochodnej rozkładu elektronów Augera w profilu brązu po tarciu	140
Rys. 92.	Zmiana zawartości pierwiastków w warstwie wierzchniej brązu B 1010 w procentach atomowych, określana za pomocą analizy elektronów Augera w funkcji czasu trawienia powierzchni próbki po tarciu jonami argonu	141
Rys. 93.	Fragment derywatogramów DTA sulfidów XVII–XIX, zmiana masy w funkcji temperatury	141
Rys. 94.	Zmiany współczynnika tarcia sulfidów z naniesionymi temperaturami krytycznymi 393 K, 413 K, 473 K (według <i>Temperature – kinetic method for the determination of oil transition temperatures under boundary lubrication conditions</i>) oraz hipotetycznymi warstwami; $\mu = f_{(T)}$ (Matwiejewski i in., <i>Wlijanije prirody powierzchnostiej trenija i smazocznoj sredi na adsorpcju i temperaturnuju stojkost smazocznych materialów</i>), przykładowe wyniki badań własnych dla sulfidu XVIII	142
Rys. 95.	Fotografia SEM powierzchni stali ŁH-15 po testach tarcowych (obciążenie 20 N, roztwór związku XVIII, $c = 0,025 \text{ mol/dm}^3$ w oleju parafinowym)	143

Rys. 96.	Powierzchnia metalu wężła tarcia w dużym powiększeniu	145
Rys. 97.	Obrazowy sposób oddziaływania w obszarze warstwy wierzchniej	146
Rys. 98.	Fragment wyniku analizy powierzchni próbki z omawianego etapu za pomocą AES	146
Rys. 99.	Wyniki analizy EDS powierzchni płytki miedzianej z rys. 97 poddanej modelowemu oddziaływaniu termicznemu pochodnych ferrocenu	147
Rys. 100.	Przykładowa powierzchnia próbki z silnymi defektami i odkształceniami, zarejestrowana w ramach realizacji pracy	147
Rys. 101.	Animowany i optymalizowany model siarczku ferrocenowego XVIII – 3SJ	148
Rys. 102.	Animacje i obliczenia dotyczące siarczku	149
Rys. 103.	Cząsteczka XVIII – 3SJ upakowana w prostopadłościan o wymiarach $7 * 8 * 8$ [angstrémów] po usunięciu wody	149
Rys. 104.	Cząsteczka XVIII – 3SJ upakowana w prostopadłościan o wymiarach $7 * 8 * 8$ [angstrémów] i zorientowana atomem siarki w kierunku powierzchni	150
Rys. 105.	Animacja cząsteczki XVIII – 3SJ przedstawiająca oddziaływanie sfer elektronowych tworzących strukturę, na dole sfera atomu siarki	150
Rys. 106.	Efekt animowanego upakowania dwóch cząsteczek siarczku XVIII – 3SJ 12; energia układu $8012 \text{ kcal} = 33551,98 \text{ kJ}$	151
Rys. 107.	Obraz przedstawiający efekt optymalizacji geometrii układu 4 cząsteczek siarczku XVIII – 3SJ w wybranej przestrzeni	151
Rys. 108.	Parametry pracy programu symulacyjnego	152
Rys. 109.	Wyniki pracy programu symulacyjnego	153
Rys. 110.	Wyniki analiz EDS próbki brązu B 1010 użytego w badaniach termicznych	153
Rys. 111.	Wyniki pracy programu symulacyjnego, przeliczone za pomocą arkusza	154

Rys. 112. Schemat oddziaływań pomiędzy fragmentem sulfidu a ołowiem (po lewej); model zaadsorbowanego kompleksu z Pb w układzie 3D po optymalizacji (po prawej)	154
Rys. 113. Schemat oddziaływań pomiędzy fragmentem sulfidu a miedzią (po lewej); model zaadsorbowanego kompleksu z Cu w układzie 3D (po prawej)	155
Rys. 114. Schemat oddziaływań pomiędzy fragmentem sulfidu a cyną (po lewej); model zaadsorbowanego kompleksu z Sn w układzie 3D (po prawej)	155
Rys. 115. Wykres zmian energii kompleksu w zależności od hipotetycznego centrum reaktywnego	156
Rys. 116. Animacja cząsteczki sulfidu XVIII – 3SJ, widok z góry, struktura wydłużona w kierunku atomu siarki	156
Rys. 117. Przenikanie sfer elektronowych sulfidu zaadsorbowanego na powierzchni brązu; energia kompleksu 777,1232 kJ/mol, T symulacji 401 K	157
Rys. 118. Opcje symulacji kompleksu	157
Rys. 119. Zmiany energii kompleksu przedstawionego na rys. 117 w zakresie temperatur 200–1000 K	158

Spis tabel

Tabela 1.	Zestawienie energii rozproszonej w czasie procesu FSSW	31
Tabela 2.	Zależność współczynnika tarcia oraz zużycia od rodzaju tarcia	38
Tabela 3.	Wartości współczynnika tarcia ślizgowego μ	39
Tabela 4.	Dynamiczne warunki tworzenia i destrukcji warstwy granicznej	59
Tabela 5.	Właściwości pochodnych ferrocenu (według Klammana)	69
Tabela 6.	Właściwości fizykochemiczne otrzymanych 1,1'-di- α -hydroksyalkilferrocenów	84
Tabela 7.	Własności fizykochemiczne otrzymanych 2-tia[3] ferrocenofanów	88
Tabela 8.	Skład chemiczny oraz właściwości drutu używanego do badań	103
Tabela 9.	Wyniki testu czterokulowego	108
Tabela 10.	Wyniki analizy DTA	127
Tabela 11.	Wyniki analiz próbki nr 1	130
Tabela 12.	Ubytek żelaza ferrocenowego w analizowanych roztworach po testach czterokulowych (obciążenie = 1350 N, tribometr PT-1p)	134
Tabela 13.	Współczynniki wielomianu	135

WSTĘP

Wytwarzanie nowych systemów tribologicznych związane jest z rozwojem technologii materiałowej oraz inżynierii materiałowej. Warunkuje ono również rozwój systemów oraz zwiększenie trwałości i niezawodności układów mechanicznych. Konieczne jest równoległe podnoszenie trwałości substancji smarowej oraz warstwy wierzchniej elementów pary kinematycznej. Ponieważ tarciu towarzyszy zużywanie materiałów oraz rozproszenie energii, nieustannie prowadzone są poszukiwania takich systemów, które pozwoliłyby na większe ograniczenie zużycia oraz nakładów związanych z eksploatacją maszyn.

Brak modernizacji i nieodpowiednia eksploatacja maszyn generują istotne koszty. Jak wynika z analiz, oszczędności wynikające z planowanej modernizacji i odpowiedniego zarządzania środkami trwałymi sięgają 47% nakładów, a dodatkowe oszczędności, związane z wydłużeniem czasu eksploatacji i zmniejszeniem nakładów na pracę sięgają kolejnych 6% [3]. Według raportu niemieckiego Ministerstwa Badań straty z powodu tarcia i zużywania sięgały w 1975 roku 5 miliardów marek – w owym czasie stanowiło to około 1% PKB [4, 5].

Wiele systemów tribologicznych w mechanice i protetyce wzorowanych jest na systemach biotribologicznych. Jednak z powodu niedostatecznego poziomu technicznego wierne odwzorowanie układów biologicznych w chwili obecnej jest bardzo trudne [6, 7]. Zdrowe, pozbawione patologicznych zmian układy biotribologiczne zdolne są do samoregeneracji: uzupełnienia cieczy synowialnej, chrząstki panewki, główki i stawu oraz błon. W przypadkach patologicznych konieczne jest zastosowanie metody inwazyjnej,

czyli wymiana stawu na endoprotezę, która jest jednak systemem znacznie mniej doskonałym od naturalnego stawu.

Niniejsza monografia przedstawia wybrane problemy związane z modelowaniem oraz badaniem przemian zachodzących w warstwach wierzchnich w czasie tarcia elementów par kinematycznych oraz testów termicznych. Podczas badań rozpatrywano zjawiska i procesy zachodzące w modelowych środkach smarowych na powierzchni metalu – na granicy faz. Dodatki poddane oddziaływaniom mechanicznym i cieplnym brały udział w tworzeniu się nowych warstw na powierzchni tarcia oraz na powierzchni metalu w czasie testów termicznych. Analizy powstałych warstw wskazują na obecność związków będących produktami reakcji składników filmu smarowego. Związki te powstają w procesie tarcia i w testach termicznych, a ich powstawanie uaktywnione jest przez katalityczne oddziaływanie powierzchni metali.

Lektura doniesień z literatury fachowej i wystąpień na konferencjach oraz opracowań patentowych wskazywała na celowość przeprowadzenia badań warstw wierzchnich. Uzyskane dzięki doświadczeniom informacje, wyniki badań, analizy oraz obserwacje umożliwiły ocenę problematyki tworzenia przeciwzużyciowych warstw wierzchnich z uwzględnieniem różnych form wymuszeń i różnej budowy dodatków stosowanych w tych procesach. Obszar zainteresowań badawczych autora to pochodne ferrocenu. Autor przeprowadził ocenę wpływu tych związków w badaniach wstępnych, a następnie skupił się na sulfidach ferrocenowych. Na podstawie analizy danych z literatury oraz wyników własnych badań opracował syntezę pochodnych ferrocenu oraz metodę symulacji przemian sulfidów ferrocenowych w węzle tarcia. Zastosował przy tym konwencjonalne testy tribometryczne, metody izotopowe oraz metody termiczne. Schemat badań zawierał również modelowanie cząsteczek sulfidów ferrocenowych w powiązaniu z ich działaniem przeciwzużyciowym w testowanych układach.

Rozdział 1

OPIS PROBLEMU BADAWCZEGO

1.1. WPROWADZENIE

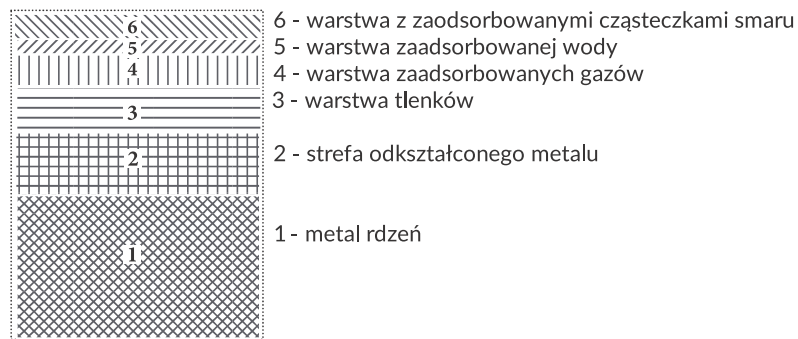
Tribologia jako nauka o procesach zachodzących na ruchomym styku ciał stałych związana jest z fizyką i chemią [8, 9, 10]. W technice zazwyczaj procesom tarcia i zużycia towarzyszą różne zjawiska chemiczne. Zjawiska te rozpatrywane są w obszarze **tribochemii**. Tribochemię zgodnie z definicją wprowadzoną przez Heinickego [11, 12] można pojmować jako dział chemii zajmujący się zmianami właściwości fizykochemicznych materiałów: ciał stałych i cieczy znajdujących się w specyficznym „reaktorze” chemicznym, jakim jest węzeł tarcia, szczególnie pracujący w warunkach tarcia granicznego. Definicję tę zmodyfikował Płaza [13], który potraktował tribochemię jako dział tribologii zajmujący się zjawiskami fizykochemicznymi i reakcjami chemicznymi występującymi na styku tarciovym. Jednym z czynników w reakcjach tribochemicznych jest metal, a oprócz niego związana z tarciem energia: mechaniczna oraz cieplna. Oddziaływania mechaniczne i cieplne są przyczyną tworzenia się nowych warstw na powierzchni tarcia. Warstwy te są produktami reakcji składników filmu smarowego, uaktywnionych w procesie tarcia.

Problemy związane z tribochemią mogą być rozpatrywane w obszarach chemii i fizyki elementów systemu tribologicznego oraz technologii smarowania. Rozwiązywanie problemów

tribochemicznych możliwe jest dzięki wykorzystaniu interdyscyplinarnych doświadczeń chemii i fizyki ciała stałego, chemii nieorganicznej, chemii organicznej, chemii analitycznej, katalizy oraz inżynierii materiałowej. Przyjmuje się, że poznanie mechanizmów przemian chemicznych typowych oraz modelowych dodatków do środków smarowych umożliwia opracowanie, syntezę i stosowanie związków chemicznych o zakładanych z góry właściwościach tribologicznych. Najbardziej pożądanym i poszukiwanym przypadkiem zależności występuje wtedy, kiedy środek smarowy jako kompozycja chemiczna jest dobierany do konkretnego węzła tarcia lub do większej liczby węzłów tarcia na etapie projektowania elementów maszyn. W związku z ciągłym rozwojem technologii wytwarzania i poszerzaniem się wiedzy o materiałach trwają nieustanne poszukiwania nowych substancji smarowych i materiałów par kinematycznych. Konieczne staje się więc kontynuowanie badań pozwalających na konstruowanie nowych oraz modyfikację istniejących węzłów tarcia. Rozwój techniki wymusza ciągłe testowanie i badanie materiałów o zwiększonej odporności na zużycie przez tarcie, korozję i zmęczenie. Materiały par kinematycznych oraz substancje smarowe powinny spełniać coraz wyższe wymagania dotyczące okresu trwałości. Dokładne poznanie podstawowych problemów związanych z eksploatacją węzłów tarcia ułatwia poprawne modelowanie i projektowanie par kinematycznych pracujących w zmiennych warunkach tarcia granicznego. Głównym celem prac w obszarze tribologii jest uzyskanie wpływu na przebieg procesów towarzyszących tarcia granicznemu.

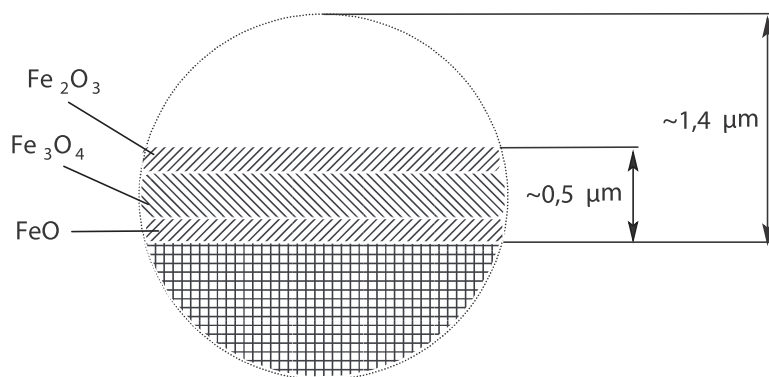
Powstawanie przeciwwzużyciowych warstw o wysokiej odporności i nośności jest zasadniczym problemem w tribotechnice. Zarówno przygotowana warstwa eksploatacyjna, jak i powstająca w warunkach eksploatacji warstwa wierzchnia powinny charakteryzować się wysoką trwałością. Idealnym przypadkiem byłaby samoorganizacja warstw [14, 15, 16, 17, 18, 19], tak jak ma to miejsce w systemach biotribologicznych [20].

Warstwa wierzchnia stanowi część systemu tribologicznego zdefiniowanego przez Czichosa [85]. Rys. 1 przedstawia uproszczony model warstwy wierzchniej elementu pary kinematycznej. Para ta jest częścią składową systemu tribologicznego.



Rys. 1. Model warstwy wierzchniej elementu pary kinematycznej

Z kolei warstwę tlenków przedstawia rys. 2.

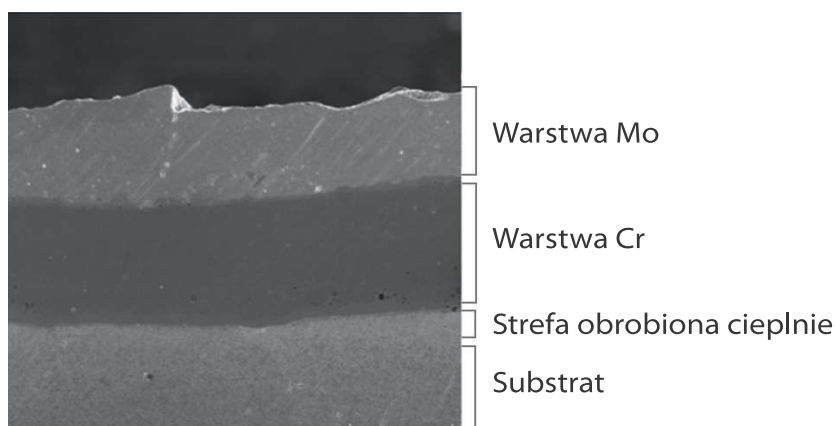


Rys. 2. Model warstwy tlenkowej (według Pytki [21])

Tarcie występujące na styku elementów pary kinematycznej modyfikuje warstwę wierzchnią węzła tarcia. Jako efekt zachodzących procesów powstają zawsze nowe warstwy, stanowiące tak zwaną eksploatacyjną warstwę wierzchnią (EWW) [22]. EWW zawiera warstwę graniczną, warstwę technologiczną (TWW) [22] oraz warstwę odkształconą sprężystie i odkształconą plastycznie. W wielu przypadkach TWW można zaprojektować i przygotować z przeznaczeniem do określonych zastosowań.

Istotną rolę na etapie projektowania i eksploatacji elementów par kinematycznych dla różnych rodzajów tarcia odgrywa świadomy

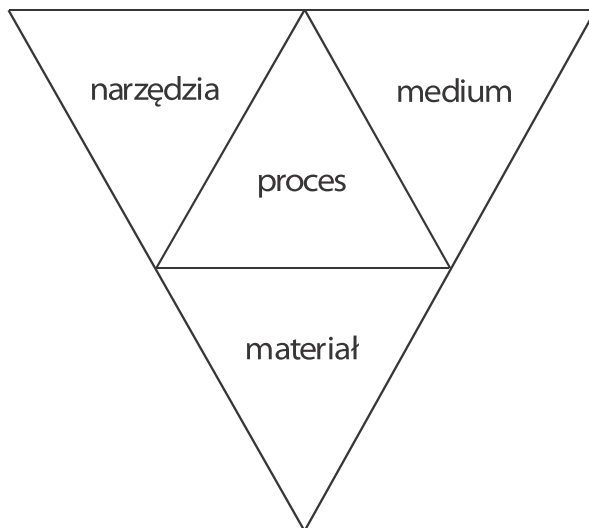
dobór elementów tych par [23, 24, 25]. Takim przykładem może być opis tarcia przytoczony przez L. Jia-Juna, czyli model pary kinematycznej z węzłem tarcia: stal-warstwa platerowana Pb, Sn lub Pb-Sn-Cu. Po wykonaniu doświadczeń autorzy pracy [26] dowodzą, że nakładane elektrochemicznie filmy miękkich metali znakomicie redukują współczynnik tarcia testowanej pary kinematycznej w warunkach tarcia granicznego. Innym przykładem mogą być doświadczenia Rajputa, który badał osadzone na chromie pokrycia molibdenowe, preparowane specjalnie na powierzchni stali AISI 4130 za pomocą LISI – patrz rys. 3. Z przeprowadzonych przez niego doświadczeń wynika, że warstwy molibdenowe na chromie wykazują lepsze działanie przeciwtarciowe w testach ASTM G77 w porównaniu z powierzchnią stali AISI 4130.



Rys. 3. Zdjęcie SEM ukazujące warstwę molibdenową na chromowanej stali [27]

Charakterystyki i opisy granicznych filmów smarowych i mechanizmów ich tworzenia są przedmiotem prac badawczych prowadzonych i publikowanych od dziesięcioleci. Badania mechanizmu tworzenia warstw wierzchnich są często pomijane w badaniach eksploatacyjnych z powodu znikomego wpływu otrzymanych wyników na całkowite koszty eksploatacji. Jednak tribologia jest dziedziną wiedzy nierozłącznie związaną z procesami zachodzącymi w czasie tarcia w różnych skalach [28]. Porównywanie wyników otrzymywanych na standach – stanowiskach badawczych – z wynikami badań realnych węzłów tarcia jest bardzo kosztowne, trudne

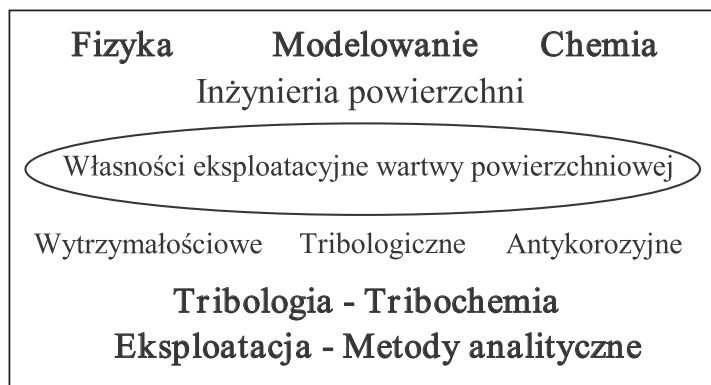
i często niemożliwe do zrealizowania. Rozwiązanie problemu umożliwia systematyczna praca, wykorzystująca zdobycze chemii, mechaniki płynów, termodynamiki, metalurgii, mechaniki ciała stałego i analizy instrumentalnej. Relacje pomiędzy poszczególnymi składnikami systemu przedstawia schematycznie rys. 4.



Rys. 4. Tribologia – schemat relacji pomiędzy składnikami systemu tribologicznego

Zjawisko tarcia w tribologii jest często zjawiskiem pożądanym – tribologia zajmuje się poszukiwaniem ograniczenia niepożądanych skutków działania tarcia. Zmierzają to do ekonomicznie uzasadnionego ograniczenia zużycia zarówno energii, jak i współpracujących ze sobą elementów. Zużycie elementów zależne jest od sposobu przygotowania powierzchni eksploatacyjnej warstwy wierzchniej par kinematycznych. Dzięki systematycznej pracy tribotechników wspomaganych przez specjalistów wielu dziedzin nieustannie rośnie rola procesów fizykochemicznych, zmierzających do formowania warstw powierzchniowych dla wybranych węzłów tarcia. Z kolei warstwy powierzchniowe – powstające w procesie tarcia w wyniku procesów fizycznych i reakcji chemicznych – odgrywają coraz większą rolę praktyczną. W efekcie połączenia wiedzy z różnych dziedzin mogą powstać warstwy powierzchniowe o odpowiednich właściwościach. Poszczególne dziedziny nauki, niezbędne w tym

procesie, przedstawia rys. 5, opracowany na podstawie analizy literatury [29, 31].



Rys. 5. Relacje pomiędzy tribologią a inżynierią warstw powierzchniowych (według Dobrzańskiego i Burakowskiego [29, 31])

Przebieg reakcji chemicznych jest zależny od warunków pracy węzła tarcia. Powstające powierzchniowe warstwy reakcyjne zmieniają warunki pracy pary kinematycznej, a te z kolei często inicjują reakcje tribochemiczne. Jeżeli dochodzi do takich sytuacji, mówimy o systemach samoregulujących się z wzajemnym wymuszaniem zmian przez zjawiska tribologiczne i reakcje tribochemiczne. Odpowiednio przygotowane i odpowiednio używane warstwy powierzchniowe umożliwiają wydłużenie trwałości eksploatacyjnych warstw wierzchnich. Więcej wiadomości o tarcu, zużyciu i warstwie wierzchniej można znaleźć w monografiach Lawrowskiego, Burakowskiego, Burcana, Janeckiego, Hebdy, Kuli i Leszka [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38].

1.2. GENEZA I CEL PRACY, ZAKRES BADAŃ

Zjawiskami i procesami determinującymi właściwości warstw granicznych oraz przeciwzużyciowych warstw wierzchnich autor pracy zajmuje się od wielu lat. Ma na swoim koncie zarówno prace o charakterze teoretycznym [39, 316, 254, 270, 271, 40], jak i wynikające

z badań patenty [41, 42, 43] i wdrożenia [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52]. Wykonane badania wykazują, że działanie tribochemiczne ma wpływ na tworzenie przeciwwuzyńciovych warstw wierzchnich. Właściwości tych warstw mają z kolei wpływ na funkcjonowanie systemów tribologicznych, co autor zademonstrował w wielu pracach [53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61]. Identyfikacja procesów tworzenia warstw wierzchnich oraz systematyka tych zjawisk jest niezwykle trudna. Na styku tarciovym występującym w węźle tarcia warstwy wierzchnie nieustannie oddziałują na siebie. W wyniku tego oddziaływania powstają zarówno odkształcenia sprężyste, jak i odkształcenia plastyczne, sięgające w głąb warstw. Warstwy wierzchnie jednego elementu węzła tarcia wpływają na tworzenie warstw granicznych, a te oddziałują wzajemnie na warstwy wierzchnie drugiego elementu węzła tarcia. Oddziaływania te związane są w istotny sposób z charakterem wymuszeń oraz właściwościami stosowanego środka smarowego, rozdzielającego i wspomagającego parę kinematyczną. Zjawiska fizyczne inicjowane oddziaływaniami mechanicznymi na poziomie nano-, mikro- i makroskopowym wymuszają zachodzenie fizycznych i chemicznych zmian w warstwie wierzchniej. Zmiany energii powierzchni powiązane są w sposób istotny z egzoemisją, absorpcją, zjawiskami elektrycznymi czy procesami elektrochemicznymi.

Celem pracy opisaney w niniejszej monografii jest ocena działania przeciwtarciovego wybranych związków ferrocenowych i próba określenia mechanizmu ich działania, a w szczególności:

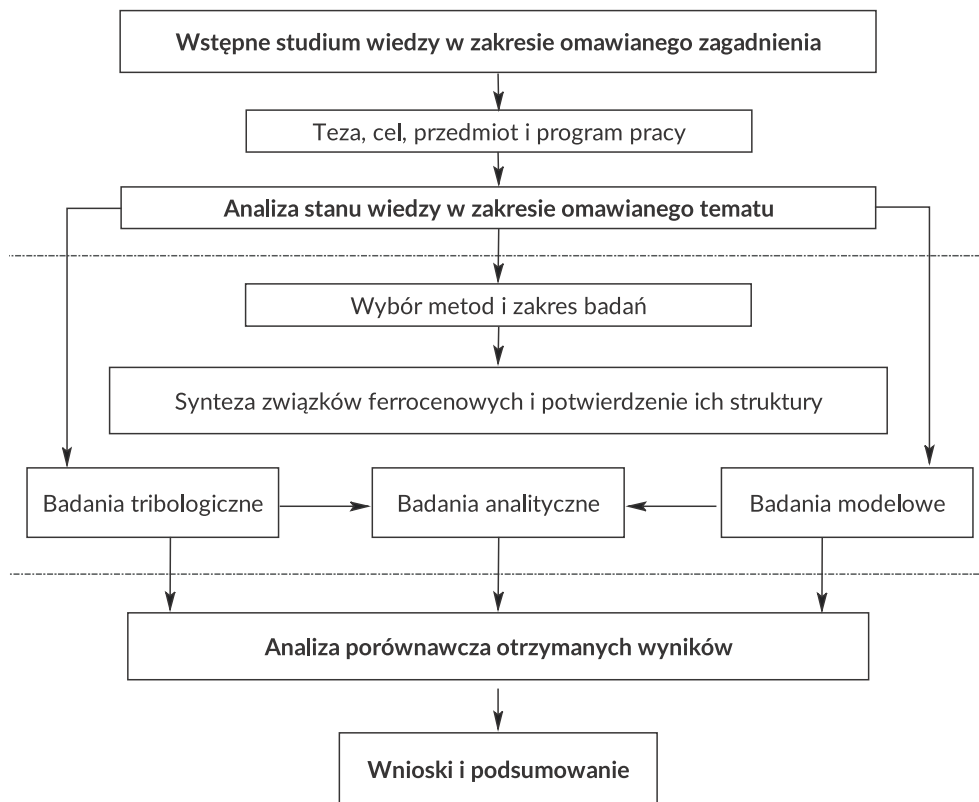
- ustalenie sposobu przeprowadzania realnej symulacji zjawisk występujących w warunkach tarcia granicznego,
- opisanie mechanizmu oddziaływania wybranych związków metaloorganicznych w warunkach tarcia granicznego,
- analiza procesów zachodzących w węźle tarcia.

Po przeprowadzeniu wstępnej analizy, a następnie badań wstępnych autor przyjął założenie, że pochodne ferrocenu wykazują pozytywne działanie przeciwtarciovie i przeciwwuzyńciovie w testowanych węzłach tarcia. Zainteresowanie związkami ferrocenowymi wynikało z faktu, że wiele pochodnych silikonowych ferrocenu stosuje się jako środki przeciwtarciovie. Budowa pochodnych ferrocenu powinna sprzyjać tworzeniu związków regenerujących i chroniących powierzchnię tarcia. Na tej podstawie autor sformułował

tezę pracy. Głównym celem pracy jest ocena działania przeciwтарыciowego wybranych związków ferrocenowych i próba określenia mechanizmu ich działania. Autor założył, że przedstawioną tezę będzie można uznać za sformułowaną właściwie, jeżeli badania wykażą istotny wpływ zaproponowanych związków na zmniejszenie oporów tarcia. Dla zrealizowania tak postawionego celu niezbędne było opracowanie syntezy wielu związków ferrocenowych oraz potwierdzenie ich struktury, a następnie podjęcie prób:

- określenia charakterystyk tribologicznych związków ferrocenowych,
- określenia reaktywności związków ferrocenowych,
- zbadania powierzchni metalicznych po testach tarczyowych i modelowych,
- określenia mechanizmu działania badanych związków w warunkach prowadzenia eksperymentów.

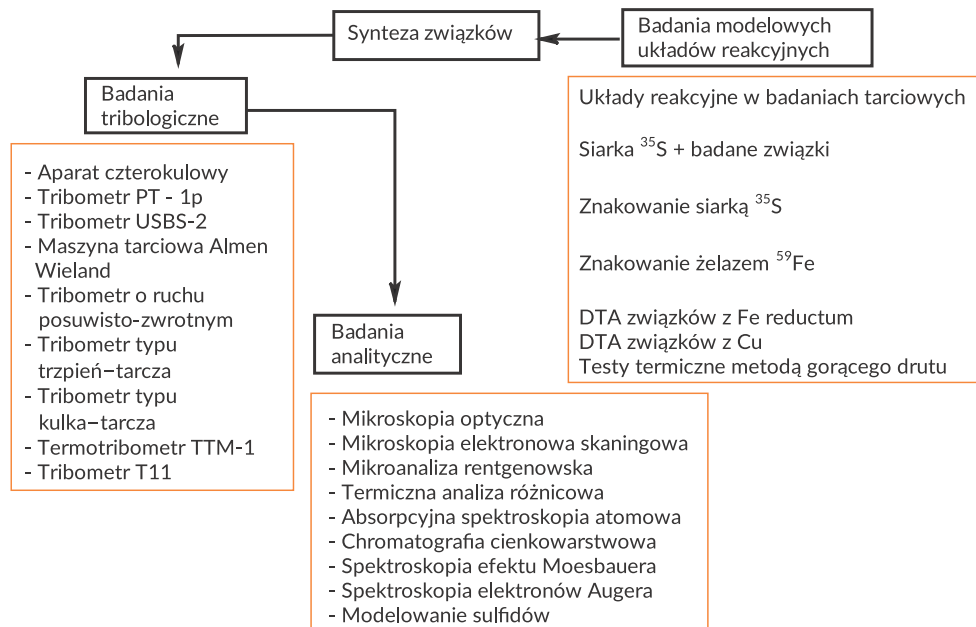
Rozwiązanie zadań i opracowanie zagadnień wynikających z tematu pracy autor realizował według programu badań przedstawionego schematycznie na rys. 6. Rozwiązywanie zagadnień wynikających z podjętego tematu pracy miało na celu uporządkowanie i usystematyzowanie problemów związanych z tworzeniem przeciwzużyciowych warstw wierzchnich na elementach par kinematycznych, przede wszystkim podczas oddziaływania związków siarkoorganicznych. Autor podjął również próbę bliższego opisu przeciwzużyciowych warstw wierzchnich, tworzących się na powierzchniach elementów pary kinematycznej.



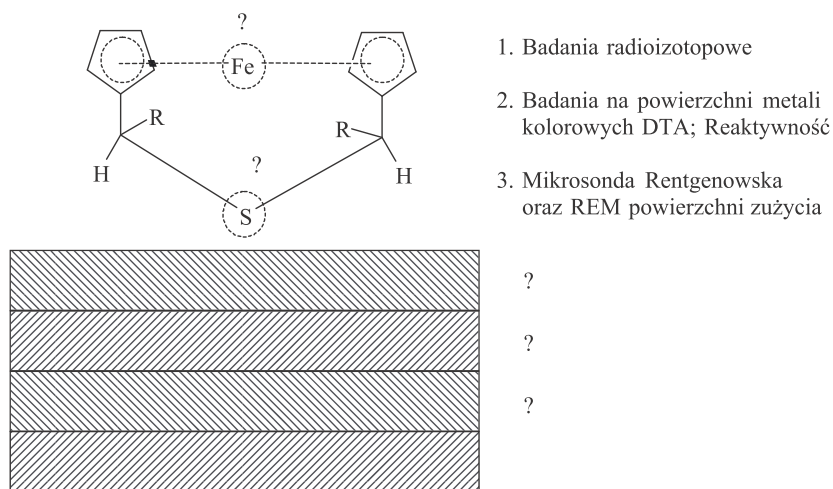
Rys. 6. Schemat programu pracy

1.2.1. Metody badawcze i aparatura

Realizacja postawionych celów pracy wymagała zastosowania wielu dostępnych metod badawczych oraz aparatur. Badania tribologiczne oraz badania analityczne prowadzono zgodnie ze schematami, które przedstawiają rys. 7 i rys. 8.



Rys. 7. Schematyczny plan badań



Rys. 8. Schemat i obszary oddziaływań związków modelowych w badanych systemach tribochemicznych i termicznych