

Stanisław Krawiec

**Kompozycje smarów plastycznych i stałych
w procesie tarcia stalowych węzłów maszyn**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2011

Recenzenci
Joachim POTRYKUS
Stanisław PYTKO

Opracowanie redakcyjne i korekta
Alina KACZAK

Projekt okładki
Marcin ZAWADZKI

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>
e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

ISBN 978-83-7493-658-3

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. Nr/2011

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń	5
1. Wprowadzenie.....	7
2. Tarcie i jego rodzaje	11
2.1. Tarcie graniczne	14
2.2. Tarcie i zużycie normalne	16
2.3. Zadania i metody przy sterowaniu tarcie i zużyciem	20
3. Zjawisko ciernego przenoszenia.....	21
4. Temperatura w strefie styku i jej zależność od obciążenia i prędkości poślizgu.....	29
5. Efektywność smarowania.....	33
6. Smary plastyczne.....	37
6.1. Budowa smarów plastycznych	37
6.2. Klasyfikacja smarów plastycznych	40
6.3. Krótka charakterystyka smarów plastycznych	43
6.3.1. Smary mydlane.....	43
6.3.2. Smary z zagęszczaczami mieszanymi	47
6.3.3. Smary węglowodorowe	47
6.3.4. Smary z zagęszczaczami nieorganicznymi.....	47
6.3.5. Smary z zagęszczaczami polimerowymi	48
7. Smary stałe	51
7.1. Definicja i podział smarów stałych	51
7.2. Formy stosowania smarów stałych.....	53
7.3. Teorie smarowania smarami stałymi	55
7.4. Grafit i dwusiarczek molibdenu	57
7.5. Policzterfluoroetylen (PTFE)	64
7.6. Miękkie metale	66
8. Efektywność smarowania kompozycją smaru plastycznego z jednym napelniaczem..	69
8.1. Wpływ procentowej zawartości (stężenia) smaru stałego w smarze plastycznym na efektywność smarowania.....	73
8.2. Wpływ granulacji (ziarnistości) smaru stałego w smarze plastycznym na efektywność smarowania.....	81
8.3. Wpływ rodzaju i ilości zanieczyszczeń w smarze stałym na efektywność smarowania.....	84
8.4. Wpływ polarności smaru plastycznego (nośnika) na efektywność smarowania kompozycją z smarem stałym	87
9. Efektywność smarowania kompozycją smaru plastycznego z podwójnym napelniaczem	93

9.1. Synergia smarów stałych (napelniczy) w smarze plastycznym	95
9.2. Efektywność smarowania kompozycją smaru plastycznego z PTFE i miedzią ..	98
9.3. Efektywność smarowania kompozycją smaru plastycznego z PTFE i cyną.....	104
10. Mechanizm smarowania kompozycją smaru plastycznego z PTFE i miedzią lub PTFE i cyną	107
11. Modele smarowania kompozycją smaru plastycznego i smaru stałego.....	121
12. Metoda oceny efektywności smarowania.....	127
Literatura.....	137

Wykaz ważniejszych oznaczeń

- a – ramię gwiazdne w planie eksperymentu,
 A – powierzchnia styku, m^2 ,
 A_{132} – stała Hamakera, erg,
 AW – dodatek przeciwzużyciowy,
 d – średnia średnica skaz, m,
 E_K – gęstość energii kohezji [cal/cm^3],
 EP – dodatek przeciwzatarciowy,
 F – obciążenie (nadane lub normalne), daN,
 F_z – obciążenie zespawania, daN,
 F_g – obciążenie graniczne, daN,
 F_t – obciążenie zacierające, daN,
 F_T – siła tarcia, N,
 G_{oz} – graniczne obciążenie zużycia, daN/mm²,
 I_h – wskaźnik zużycia pod obciążeniem, daN,
 n – prędkość obrotowa, obr/min,
 N – liczba doświadczeń,
 N_0 – liczba doświadczeń w punkcie centralnym planu
 p – nacisk jednostkowy, MPa,
 p_H – nacisk Hertza, MPa,
 R – współczynnik korelacji wielowymiarowej,
 s – droga tarcia, m,
 t – czas, s, h
 T – temperatura, K, °C,
 T_{kr1} – krytyczna temperatura sorpcji fizycznej (pierwsza temperatura krytyczna), °C,
 T_{kr2} – druga temperatura krytyczna, °C,
 T_{CHM} – temperatura fizykochemicznej modyfikacji, °C,
 T_{FCHM} – temperatura chemicznej modyfikacji, °C,
 u – stężenie napelnacza w smarze, %,
 v – prędkość poślizgu, m/s,
 $V_{F(d)}$ – objętość funkcji zużycia,
 $V_{F(\mu)}$ – objętość funkcji współczynnika tarcia,
 α – udział powierzchni styku z monomolekularną warstwą smaru,
 β – udział powierzchni styku z polimolekularną warstwą smaru,
 γ – udział powierzchni styku nie pokrytej warstwą smaru,

- σ_m – wytrzymałość na ścinanie monomolekularnej warstewki smaru,
- σ_p – wytrzymałość na ścinanie polimolekularnej warstewki smaru,
- σ_s – wytrzymałość na ścinanie metalu podłoża,
- q – strumień ciepła, $\text{W/m}^2 \text{s}$,
- μ – współczynnik tarcia,
- ω – prędkość kątowna, $1/\text{s}$,
- ω_0 – główna częstotliwość absorpcji,
- $\varepsilon_{10}, \varepsilon_{20}, \varepsilon_{30}$ – stałe dielektryczne

1. Wprowadzenie

Wysoki stopień rozwoju techniki eksperymentu, umożliwiający bardzo dokładne ustalenie rzeczywistych obciążeń, a równocześnie dogłębne poznanie wpływu zjawisk fizycznych, chemicznych i mechanicznych na własności materiału sprawiły, że konstruktorzy maszyn mogą z dużą gwarancją bezpieczeństwa zapewnić wytrzymałość ich elementów. Dlatego też główną przyczyną utraty zdolności produkcyjnej maszyn i urządzeń (85–90%) nie jest ich zniszczenie, ale zużycie wywołane tarciami. Usuwanie negatywnych skutków tarcia w węzłach ślizgowych naraża gospodarkę na bardzo duże straty. Przeprowadzone analizy wykazały, że około 72% strat mechanicznych powstających podczas przemiany energii w silniku spalinowym spowodowanych jest tarciami. Ustalono też, że ponad 50% paliwa pobieranego przez samochody i inne środki transportu zostaje zużyte na tarcie w ich ruchomych węzłach.

Najskuteczniejszą metodą minimum negatywnych skutków tarcia jest taki dobór cech geometrycznych i materiałowych węzłów ślizgowych, aby działały one w warunkach tarcia płynnego, tj. trące się powierzchnie elementów były całkowicie rozdzielone warstwą smaru. Nie zawsze jednak można doprowadzić do wystąpienia tego rodzaju tarcia, a bardzo często jest to wręcz niemożliwe. Praktyka wykazuje, że w węzłach ślizgowych dominuje tarcie mieszane. Nawet w węzłach smarowanych hydrodynamicznie występuje ono zawsze podczas rozruchu i wybiegu. Również zwiększenie obciążenia, zmniejszenie prędkości poślizgu, zmniejszenie lepkości środka smarnego lub niedostateczna jego ilość w szczeliny smarowej mogą wywołać w węzłach smarowanych hydrodynamicznie tarcie mieszane. Wiele węzłów tarcia z powodu ruchu wahadłowego lub posuwisto-zwrotnego pracuje ciągle przy tarcu mieszanym. Udział tarcia granicznego i suchego w procesie tarcia mieszanego powoduje, że dochodzi do znacznych strat energetycznych (zmniejsza się sprawność zespołów) oraz materiałowych (występuje zużycie elementów). Może także występować zawodność zespołów spowodowana możliwością zatarcia. Z tego względu jest celowe szukanie środków złagodzenia jego skutków.

Zgodnie z postulatem Kragielskiego warunkiem koniecznym normalnego przebiegu tarcia i zużycia w węzłach ślizgowych działających w obszarze tarcia mieszanego jest zapewnienie warstwie wierzchniej współpracujących elementów dodatniego gradientu wytrzymałości na ścinanie. Optymalizację wartości tego gradientu według kryterium minimum tarcia i zużycia prowadzi się, poprawiając właściwości tribologiczne zarówno współpracujących materiałów, jak i środka smarnego. Działania przez modyfikację

warstwy wierzchniej współpracujących materiałów są na ogół mało efektywne ze względu na brak możliwości regenerowania tych warstw w czasie eksploatacji węzła ślizgowego. Również efekty działań zmierzających do spełnienia tego warunku przez dobór optymalnej struktury współpracujących powierzchni nie są zadowalające. Dużą nadzieję rokuje modyfikowanie struktury stali nanododatkami, ale działania te są dopiero w fazie rozpoznawania. Badania tribologiczne pokazują, że stosowanie smaru jest bardzo skutecznym sposobem w optymalizacji tego gradientu. Zostało empirycznie wykazane, że dostarczenie do strefy styku współpracujących powierzchni nieznacznej ilości smaru, wystarczającej do utworzenia warstewki o grubości 100 nm, wywołało 10-krotne zmniejszenie siły tarcia i około 100-krotne zmniejszenie zużycia.

Liczne zalety smarów plastycznych sprawiły, że znalazły one powszechne zastosowanie do smarowania węzłów ślizgowych pracujących w tarciu mieszanym. Realizacja w technice tendencji ciągłego zwiększania trwałości i niezawodności maszyn i urządzeń z równoczesnym zwiększaniem ich parametrów eksploatacyjnych (wydajności, prędkości) i spełnieniem zasady minimalizacji cech geometrycznych powoduje, że węzły ślizgowe w nowo projektowanych maszynach i urządzeniach muszą niezawodnie działać przy większych obciążeniach i prędkościach poślizgu. Wiadomo, że przy dużych naciskach i prędkościach poślizgu smary plastyczne nie zapewniają dobrych właściwości smarnych. Powodem tego jest stosunkowo niska temperatura desorpcji warstwy granicznej utworzonej przez nie na smarowanych powierzchniach współpracujących elementów. Polepszenie tych własności można osiągnąć różnymi metodami. Praktyka pokazała, że najprostszym i najefektywniejszym sposobem jest wprowadzenie w skład smarów plastycznych tzw. napelniaczy, tj. substancji o zróżnicowanym stężeniu, nierozpuszczalnych w plastycznej osnowie i niezaburzających struktury koloidalnej smaru. Napelniaczami smarów plastycznych są zwykle smary stałe. Smary te ze względu na bardzo dobre charakterystyki tribologiczne były w początkowym okresie ich odkrycia stosowane przede wszystkim jako zamienniki smarów plastycznych w miejscach niemożliwości ich zastosowania, tj. w wysokiej temperaturze i naciskach, w próżni oraz agresywnym chemicznie i radiacyjnym środowisku. Stosowanie smarów stałych w postaci czystej jako proszku jest ekonomiczne tylko wtedy, gdy proces nanoszenia smaru odbywa się w zamkniętym pojemniku, który zapobiega stratom na skutek rozpylania. Również stosowanie tych smarów w technice smarowniczej w postaci powłok jest ograniczone, głównie ze względu na niemożliwość samoczynnej ich regeneracji w czasie pracy węzła ślizgowego. Doświadczenie pokazało, że smary te w pełni uwidaczniają swoje korzystne własności smarne, gdy pełnią funkcję napelniaczy smarów plastycznych. W literaturze tribologicznej są niejednokrotnie opisywane badania nad modyfikacją smaru plastycznego pojedynczym smarem stałym. Na ich podstawie można jednoznacznie stwierdzić, że napełnianie smaru plastycznego smarem stałym powoduje prawie zawsze polepszenie charakterystyk tribologicznych utworzonych kompozycji. Bardzo nieliczne przypadki pogarszania się tych charakterystyk są spowodowane źle dobraną bazą kompozycji lub nieodpowiednim stężeniem bądź granula-

cją napełniacza. Ale materiał ten nie daje wystarczających podstaw do obiektywnej oceny ilościowej i dokładnego porównania kompozycji smarych z analizowanymi napełniaczami ze względu na różne metody badawcze, nieporównywalne pakiety napełniaczy, niezgodne wartości wymuszeń (p , v), różne bazy i wartości stężenia napełniaczy. W przybliżeniu można jednak powiedzieć, że smary stałe jako pojedyncze napełniacze smaru plastycznego powodują zwiększenie efektywności utworzonej kompozycji z ich udziałem od kilku do około 100% w stosunku do smaru nienapełnionego.

Autor od ponad 30 lat prowadzi badania nad zwiększeniem efektywności smarów plastycznych przez ich modyfikację smarami stałymi pod kątem zastosowania do węzłów ślizgowych działających przy tarcia mieszanym. Szczególnie interesujące były wyniki z dwoma napełniaczami. Stwierdzono, że dobierając odpowiednio pakiet dwóch smarów stałych wywołują one w procesie tarcia tzw. synergii, co oznacza, że uzyskany efekt jest większy od sumy indywidualnych działań tych smarów. Fakt ten pokazał, że napełnienie smaru plastycznego pakietem smarów stałych, wywołujących synergii ze względu na efektywność smarowania, jest obecnie najbardziej perspektywnym sposobem ich modyfikacji.

Brak zwartej pozycji literaturowej dotyczącej problematyki efektywności smarowania kompozycjami smaru plastycznego i smarów stałych, w połączeniu ze stwierdzeniem synergii napełniaczy w smarze plastycznym, był inspiracją, aby lukę tę wypełnić. Autor jest świadomy nierozzerwalnego związku pomiędzy tarcie, zużyciem i smarowaniem w ślizgowych węzłach maszyn. Są to procesy bardzo złożone, wzajemnie powiązane i nie do końca wszystkie jednoznacznie wyjaśnione. Nadal nie został opracowany matematyczny model tarcia mieszanego.

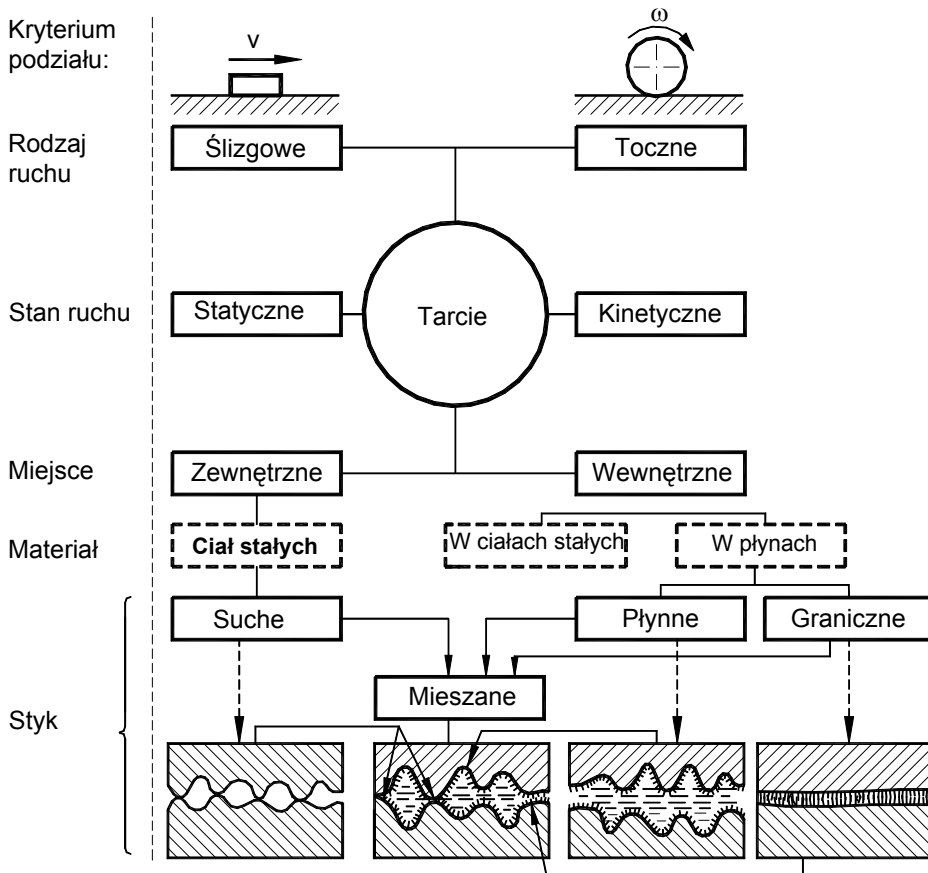
W pracy dokładniej omówiono te elementy, które są bezpośrednio związane z efektywnością smarowania badanymi kompozycjami (np. charakterystyki smarów plastycznych i stałych, mechanizmy smarowania itp.) lub są potrzebne do wyjaśnienia synergii analizowanych napełniaczy, jak np. zjawisko ciernego przenoszenia, temperatura w strefie styku. Inne elementy, jak na przykład procesy zużycia zostały całkowicie pominięte, a tarcie omówiono bardzo skrótowo. Podano podstawową wiedzę o smarach plastycznych pod kątem ich charakterystyk tribologicznych. Z grupy smarów stałych dokładniej omówiono cztery smary, tj. grafit, dwusiarczek molibdenu, policzterofluoroetylen (PTFE) i miedź. Grafit i dwusiarczek molibdenu są to smary najwcześniej poznane i obecnie najczęściej stosowane w technice smarowniczej. Policzterofluoroetylen jest polimerem o unikatowych własnościach fizykochemicznych oraz właściwościach tribologicznych. Ze względu na te cechy był on zastosowany w technice kosmicznej w Stanach Zjednoczonych. Miedź, z uwagi na to, że ma zdolności tworzenia na współpracujących powierzchniach trwałych warstewek (efekt platerowania), a gdy jest użyta w postaci proszku do smaru plastycznego zwiększa jego efektywność smarowania, realizując mechanizm tzw. smaru dwuwarstwowego. Ta sama miedź dodana wspólnie z PTFE do smaru plastycznego (w odpowiedniej proporcji) tworzy pakiet,

który w procesie tarcia stalowych węzłów ślizgowych wywołuje synergię efektywności smarowania. Przedstawiono wyniki eksperymentu pokazujące synergię proszku PTFE i miedzi oraz PTFE i cyny w smarze plastycznym litowym 1S. Opisano badania pozwalające wyjaśnić istotę synergii badanych smarów w smarze plastycznym i na ich podstawie zbudowano stosowny model smarowania. W końcowym rozdziale opisano zaproponowaną nowatorską metodę oceny efektywności smarowania smarami plastycznymi i ich kompozycjami ze smarami stałymi oraz podano przykłady jej zastosowania.

2. Tarcie i jego rodzaje

Przez tarcie należy rozumieć zbiór zjawisk występujących w obszarze styku dwóch przemieszczających się względem siebie ciał, w wyniku których powstają opory ruchu [137].

Tarcie jest zjawiskiem powszechnie występującym w przyrodzie i technice – towarzyszy zawsze pracy we wszystkich urządzeniach mechanicznych. Stykamy się z nim



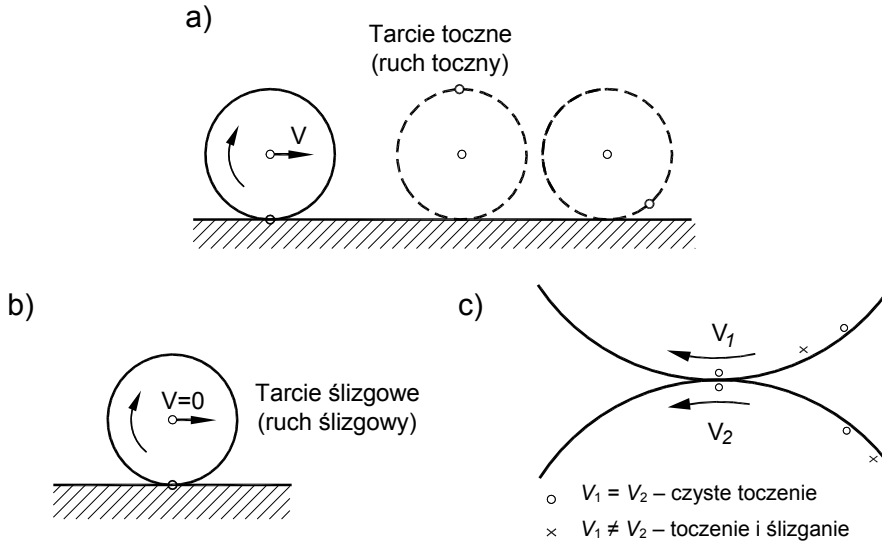
Rys. 1. Podział tarcia [108]

na każdym kroku zarówno w przejawach negatywnych, np. w oporach przesuwania przedmiotów, jak i pozytywnych – możliwości chodzenia. Negatywnym skutkiem tarcia w maszynach i mechanizmach jest zmniejszenie ich sprawności oraz zużycie współpracujących warstw wierzchnich elementów. Pozytywne jego skutki są wykorzystywane np. w hamulcach, sprzęgłach ciernych, napędach i połączeniach ze sprzężeniem ciernym (przekładnie cierne, połączenia wciskowe, klinowe itp.). Tarcie zależnie od przyjętego kryterium podziału można dzielić na różne rodzaje. Na rysunku 1 przedstawiono podział oraz zilustrowano niektóre jego rodzaje za pomocą schematów. Przedstawiona klasyfikacja nie wyczerpuje wszystkich jego rodzajów. Różnorodność maszyn i mechanizmów oraz zachodzących w nich zjawisk jest bardzo duża i może powodować, że klasyfikację tę trzeba będzie uzupełnić. Przykładem jest spotykany w literaturze podział na tarcie normalne i patologiczne [83, 84]. Wynikł on z potrzeby przeprowadzenia oceny użyteczności charakterystyk tarcia i zużycia w ustalaniu niezawodności i trwałości maszyn. Według kryterium rodzaju ruchu występuje tarcie ślizgowe i toczne.

Tarciem ślizgowym nazywa się taki rodzaj tarcia, przy którym prędkości obu ciał w punktach ich wzajemnego styku są różne. Występuje ono w ruchu postępowym, postępowo-zwrotnym, obrotowym i wahadłowym (obrotowo-zwrotnym). Takie tarcie spotykane jest w wielu elementach maszyn, jak na przykład w kołach zębatych, łożyskach ślizgowych, prowadnicach maszyn, układach tłokowych, sprzęgłach ciernych podczas ich włączania itp.

Tarciem tocznym nazywa się taki rodzaj tarcia, przy którym prędkości obu ciał w punktach ich wzajemnego styku są równe, a czas trwania styku w przypadku ciał sztywnych dąży do zera. Tarcie to występuje przy toczeniu się ciała o kształcie kulistym, stożkowym i cylindrycznym. Schematyczne przedstawienie tarcia tocznego i ślizgowego pokazano na rysunkach 2a i 2b. Często w praktyce tarcia tocznemu towarzyszy tarcie ślizgowe, jak na przykład podczas współpracy kół zębatych. Ten rodzaj tarcia nazywa się ślizgowo-tocznym i jego schematyczne przedstawienie zilustrowano na rysunku 2c.

Stosując kryterium stanu ruchu, rozróżnia się tarcie statyczne (spoczynkowe) i kinetyczne (ruchowe, dynamiczne). Tarcie statyczne pojawia się podczas przejścia ze stanu spoczynku w ruch, a także podczas zatrzymywania ruchu w końcowej jego fazie. Ten rodzaj tarcia charakteryzuje sprzężenie cierne. Tarcie statyczne występuje zarówno w połączeniach spoczynkowych jako opór przeciwdziałający luzowaniu się złącza śrubowego czy wciskowego, jak i w połączeniach ruchowych, np. w początkowej fazie ruchu napędowych kół jezdnych pojazdów. Tarcie kinetyczne występuje w czasie ruchu. Siła tarcia i współczynnik tarcia kinetycznego są z reguły mniejsze od siły i współczynnika tarcia statycznego.



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie tarcia (ruchu):
 a – tocznego, b – ślizgowego, c – ślizgowo-tocznego [5]

Tarcie ze względu na lokalizację można podzielić na dwa zasadnicze rodzaje:

a) zewnętrzne, które pojawia się przy powierzchniowym styku dwóch ciał stałych lub styku ciała stałego z cieczą czy gazem,

b) wewnętrzne – powstające wewnątrz jednego ciała, w którym przemieszczają się względem siebie atomy, grupy atomów, cząstki chemiczne itp.

Według Kosteckiego [83] nie ma wyraźnej granicy między tymi rodzajami tarcia. Tylko z pozycji obserwacji makroskopowych można zdecydowanie mówić o tarcu zewnętrznym. Biorąc pod uwagę zmiany w styku zachodzące na poziomie mikro lub nano, to „czyste tarcie zewnętrzne” będzie zawsze zawierało elementy tarcia wewnętrznego. Tarcie wewnętrzne jest niewielkie w gazach, ze względu na dużą odległość między cząsteczkami, rośnie w cieczy, a największe wartości występują w ciałach stałych – co jest zrozumiałe, uwzględniając wzrost sił spójności między atomami, czy cząstkami w tych stanach skupienia. W przypadku tarcia zewnętrznego (suchego fizycznego i technicznego) ciała stykają się za pośrednictwem wierzchołków nierówności powierzchni, dlatego występują tu znaczne opory tarcia przy względnym ich przemieszczaniu. Dobrą ilustracją tarcia zewnętrznego i wewnętrznego są procesy zachodzące podczas ruchu słabo napompowanego koła samochodowego. Dzięki tarcu zewnętrznemu bieżnika opony o jezdnię odbywa się ruch samochodu i możliwe jest nim sterowanie. Jednocześnie skutek ciągłych ugięć opony w momentach jej styku z podłożem i wyprostowywaniu się po wyjściu z tego styku występuje w materiale opony tarcie wewnętrzne, przejawiające się jej nagrzewaniem.

Tarcie suche dzieli się na technicznie i fizycznie suche. Tarcie suche fizycznie występuje wówczas, kiedy w procesie tarcia dochodzi do styku czystych powierzchni ciał stałych, tj. gdy proces tarcia odbywa się w próżni. Tarcie technicznie suche występuje wówczas, gdy proces zachodzi w warunkach atmosferycznych, tzn., że na współpracujących 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 tarcu suchym od 80 do 95% energii mechanicznej jest zamieniana na ciepło, reszta idzie na deformację plastyczną, emisję fotonów, elektronów, jonów i cząsteczek obojętnych, ścieranie materiałów, pękanie warstw wierzchnich i inne efekty. W praktyce eksploatacyjnej elementów maszyn nie spotyka się tarcia fizycznie suchego, gdyż zawsze na stykających się powierzchniach ciał stałych występują tlenki, wilgoć i inne cząsteczki substancji ciekłych lub gazowych.

Wprowadzenie między trące elementy cieczy, która całkowicie rozdzieli współpracujące elementy, spowoduje wystąpienie tarcia płynnego. Powstała ciągła warstewka powoduje zmianę tarcia zewnętrznego na tarcie wewnętrzne w substancji smarowej. Przy tym rodzaju tarcia zanika styk pomiędzy nierównościami powierzchni współpracujących elementów. Warstewka płynu przenosi obciążenie zespołu, a podczas ruchu względnego jego elementów występuje tarcie tylko w tej warstewce i jest wielokrotnie mniejsze niż zewnętrzne tarcie suche. Ta bardzo mała wartość tarcia płynnego w połączeniu z praktycznie brakiem zużycia (z wyjątkiem możliwości wystąpienia zużycia zmęczeniowego) powoduje, że wytworzenie odpowiednio nośnej warstewki smaru na powierzchni styku jest głównym zadaniem smarowania.

Tarcie mieszane jest rodzajem tarcia, w którym występuje tarcie płynne, suche i graniczne lub co najmniej dwa jego rodzaje. Pojawia się ono wówczas, gdy część obszarów tarcia styka się ze sobą bezpośrednio (tarcie suche), część jest rozdzielona warstwą graniczną (tarcie graniczne) lub warstwą cieczy smarującej. Jest to najpowszechniej spotykany rodzaj tarcia w maszynach i mechanizmach.

Tarcie graniczne, jako wiodące w węzłach ślizgowych smarowanych kompozycją smar plastyczny–smar stały dokładnie omówiono w następnym podrozdziale.

2.1. Tarcie graniczne

Tarcie graniczne nazywane niekiedy tarcie w warstwie granicznej (przyściennej) [108] jest pojęciem, które w literaturze tribologicznej jest różnie definiowane. Możliwie jednoznaczne i ścisłe zdefiniowanie tego rodzaju tarcia jest konieczne przede wszystkim ze względu na jasność prezentowanej w tej pracy problematyki smarowania smarami plastycznymi i stałymi.

Istotę tarcia granicznego pierwszy podał Hardy [84] w 1936 r. Według tego badacza tarcie graniczne zachodzi wówczas, gdy warstewka smaru jest taka cienka, że znajduje się w obszarze działania sił powierzchniowych ciała stałego. Mechanizm tego tarcia

tłumaczył on zjawiskiem adsorpcji fizycznej molekuł smaru na smarowanych powierzchniach.

Strukturę i właściwości zaadsorbowanych warstwek badał Achmatov [1]. Między innymi ustalił on, że dla czystych powierzchni i powierzchni pokrytych nie więcej niż 25 warstwami monomolekularnymi, siła tarcia nie zależy od prędkości tarcia. Gdy zaś warstwa graniczna ma grubość od 25 do 50 monowarstwek, wówczas siła tarcia jest proporcjonalna do prędkości poślizgu. Oznacza to, że warstewka mająca grubość mniejszą niż 25 cząsteczek jest tak mocno związana z powierzchnią ciała stałego, że nie zachodzi warstwowe płynięcie. Dopiero przy większej grubości warstwy granicznej zasięg sił powierzchniowych ciała stałego jest tak mały, że powstają płaszczyny łatwych poślizgów.

Badania Tabora i Bowdena [13, 14] nad wpływem temperatury na współczynnik tarcia warstwek spirytusu i kwasów tłuszczowych wykazały, że teoria Hardy'ego (o czystej adsorpcji) jest słuszna tylko w stosunkowo niskiej temperaturze. Stwierdzono bowiem, że w wysokiej temperaturze zjawisku adsorpcji fizycznej towarzyszy chemiczne oddziaływanie pomiędzy zaadsorbowanymi molekułami kwasu tłuszczowego, a powierzchnią tarcia. Powstają w ten sposób na powierzchni tarcia odpowiednie mydła, które zapewniają dobre smarowanie współpracujących powierzchni elementów w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia użytego kwasu.

Badania Fuksa [49, 50] wykazały, że tarcie graniczne pojawia się wówczas, gdy warstewka olejowa ma grubość mniejszą od 0,3 do 0,4 μm . W przypadku warstwek grubszych pojawia się działanie wyporu hydrodynamicznego.

Z przeglądu opisów tarcia granicznego podawanego przez różnych autorów można zestawić następujące definicje tego rodzaju tarcia:

- tarcie granicznym nazywa się tarcie, gdy powierzchnie ciał trących się są oddzielone cienką warstewką smaru będącą w zasięgu działania molekularnych sił tych powierzchni [1],
- tarcie w warunkach, gdy właściwości smarne cienkich warstwek smaru (0,1 μm i mniej) różnią się od ich właściwości w całej objętości [145],
- tarcie, gdy warstewka substancji płynnej lub gazowej pomiędzy powierzchniami trących się ciał jest taka cienka, że ciecz przejawia specyficzne właściwości zależne od charakteru powierzchni i rodzaju cieczy smarowej [69],
- tarcie, gdy warstewka substancji smarującej między obszarami styku trących się ciał stałych jest tak cienka (tzw. warstwa graniczna o grubości ok. 0,5 μm), że substancja ta przejawia specyficzne właściwości, zależne od stanów energetycznych powierzchni i charakterystyki sorpcyjnej substancji [65],
- gdy smarowanie jest niedostateczne i tym samym nie wytwarza się odpowiednio grubego filmu olejowego zdolnego całkowicie oddzielić przemieszczające się względem siebie powierzchnie, warstewka środka smarnego pokrywająca nierówności powierzchni ma grubość od kilku do kilkudziesięciu molekuł tego środka; tarcie które zachodzi między takimi dwiema warstewkami przysięciennymi (granicznymi), nazywamy tarcie granicznym [109],

- tarcie graniczne określa się tarcie we wtórnych strukturach powstających podczas fizykochemicznego oddziaływania między plastycznie odkształconymi powierzchniami a otaczającym je ośrodkiem [82, 84].

Abstrahując od semantyki tego pojęcia (sugeruje ono bowiem jakąś granicę tarcia) – można stwierdzić, że definicje podane różnią się od siebie. Trzy pierwsze nie uwzględniają w sobie tworzenia i działania warstewek granicznych, które są wynikiem chemicznej adsorpcji aktywnych składników smaru oraz strukturalnych i chemicznych zmian w warstwie wierzchniej skojarzonych powierzchni. Z definicji trzeciej [69] wynika, że tylko przy smarowaniu gazami i cieczami może istnieć tarcie graniczne. Badania [17, 57, 97, 116] wykazują, że niektóre substancje krystaliczne, np. grafit, dwusiarczek molibdenu, dwusiarczek wolframu, miedź, PTFE i inne są zdolne tworzyć bardzo trwałe warstwy graniczne. Wydaje się zatem, że najbardziej właściwą definicją tarcia granicznego jest definicja podana przez Kosteckiego, tj. **tarcie graniczne określa się tarcie we wtórnych strukturach powstających podczas fizykochemicznego oddziaływania pomiędzy plastycznie odkształconymi powierzchniami a otaczającym je ośrodkiem**. Wtórne bowiem struktury to graniczne warstwy zmodyfikowanej powierzchni, powstające w wyniku mechanicznego oddziaływania między uaktywnionymi obszarami wierzchnich warstw skojarzonych materiałów a smarem, jak również graniczne warstewki smaru będące w quasi-stałym stanie. Tak sformułowana definicja tarcia granicznego będzie podstawą analizy w dalszej części niniejszej pracy. W przypadku stosowania smarów stałych typu MoS₂, PTFE i grafitu można mówić o tarcu granicznym w warstwie granicznej tego smaru jako o tarcu normalnym. Natomiast po przerwaniu tej warstewki może wystąpić tarcie patologiczne wywołane na przykład: szczepianiem tarciovym, zrastaniem itp.

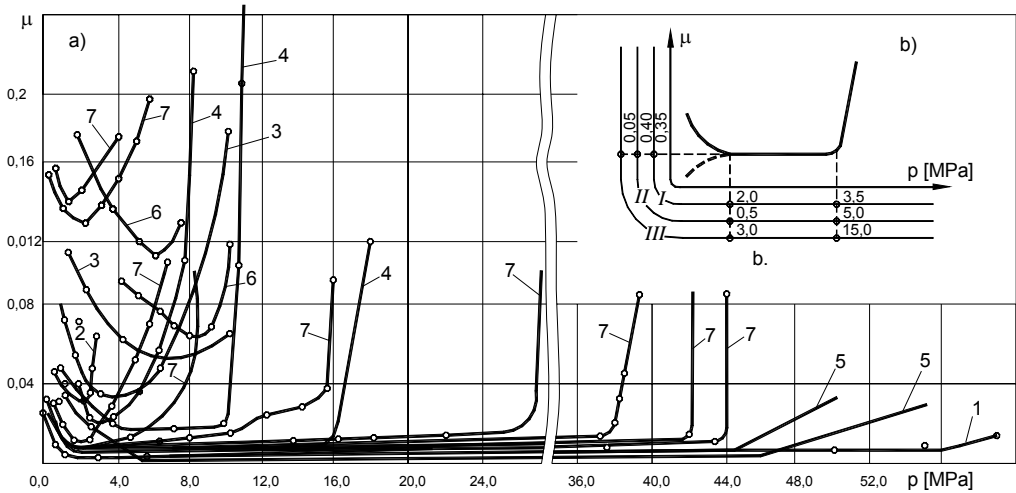
2.2. Tarcie i zużycie normalne

Pojęcia tarcia normalnego i patologicznego zostało wprowadzone pod koniec XX wieku przez naukowców rosyjskich realizujących badania pod kierunkiem profesora Kosteckiego [79, 83, 84], którzy dokonali dodatkowo klasyfikacji tarcia według kryterium użyteczności charakterystyk tarcia przy określaniu niezawodności i trwałości maszyn. Wprowadzenie tych pojęć ułatwia analizę obszernego materiału eksperymentalnego z badań nad procesami tarcia oraz umożliwia wyciąganie wniosków dotyczących ukierunkowania tych badań w rozwiązywaniu problemów tribologicznych.

Obecnie lansowane są różne teorie tarcia i poglądy o głównych jego mechanizmach np. [14, 43, 44, 46, 82]. Opisane mechanizmy dotyczą jednak tylko określonych warunków tarcia. Nie została jeszcze opracowana ogólna teoria tarcia mieszanego, co spowodowane jest złożonością zjawiska. Istnieją matematyczne modele obiektu badań, które są prawdziwe tylko dla ściśle określonych warunków działania węzła ślizgowego. Ogólnego modelu matematycznego, jaki istnieje dla tarcia płynnego (równania Reynoldsa), nie ma dotychczas dla tarcia mieszanego.

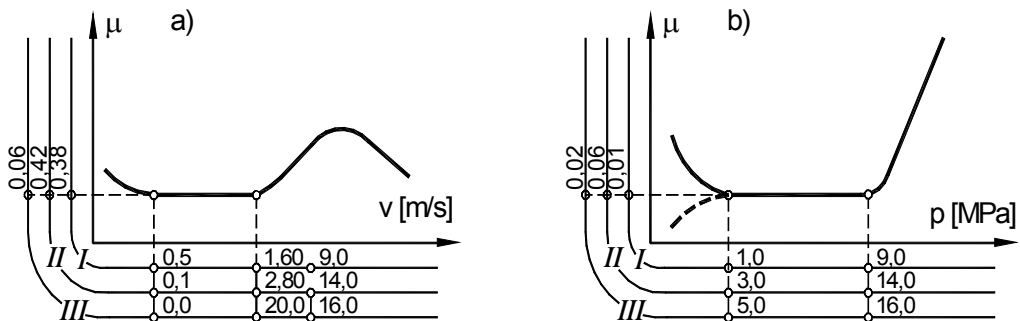
Szybki rozwój techniki wyłania wiele problemów natury tribologicznej, których rozwiązanie jest często niemożliwe na drodze teoretycznej. Dlatego też rozwiązania tych problemów szuka się na drodze eksperymentalnej. W dziesiątkach laboratoriów tribologicznych na świecie, wyposażonych w bardzo nowoczesną aparaturę do identyfikowania zjawisk zachodzących na powierzchni styku współpracujących materiałów, prowadzi się badania nad minimalizacją skutków tarcia, głównie oporów i zużycia. Za przykład ekstremalnych wymogów stawianych współczesnym węzłom ślizgowym może służyć twardy dysk (HDD) i głowica zapisująco-odczytująca w komputerze. Tu zużycie dla 100 km drogi tarcia nie może przekraczać grubości jednej warstwy atomowej materiału dysku.

Jak wiadomo – tarcie jest wynikiem wzajemnego oddziaływania ciał stałych będących w ruchu, przejawiającego się w mechanicznych, fizykochemicznych i innych procesach. Występowanie i udział poszczególnych postaci tego wzajemnego oddziaływania może być różny i zależy od warunków ruchu, własności i właściwości skojarzonych materiałów i otaczającego je ośrodka. Z tego wynika główny cel prowadzenia badań: określenie zespołu warunków, przy których w strefie styku skojarzonych materiałów zachodzą określone i pożądane procesy. Pod tym też kątem zostało przeprowadzonych i prowadzi się nadal wiele prac eksperymentalnych. Zarejestrowano współczynniki tarcia o wartościach ekstremalnie małych (rzędu tysięcznych części) i ekstremalnie dużych (dziesiątek jednostek). Ten obszerny materiał dotyczący ilościowej oceny oporów tarcia jest trudny do analizowania, ponieważ brakuje często danych o warunkach tarcia, charakterystykach skojarzonych materiałów, rodzaju użytego środka smarującego i innych. Na rysunku 3a przedstawiono dokonane przez Kosteckiego zestawienie uzyskanych przez różnych badaczy wyników badań współczynnika tarcia w zależności od nacisku normalnego uzyskane dla różnych materiałów i warunków badań, na różnych maszynach badawczych, przy różnych środkach smarujących i innych różnicach. Cyfry na wykresach (rys. 3a) oznaczają numer literatury z której zostały one wzięte. Ogólny schemat zależności współczynnika tarcia od nacisku przedstawiono na rysunku 3b. Oznaczone cyframi rzymskimi na osiach wykresów wartości nacisku, prędkości poślizgu i współczynnika tarcia, odpowiadają następującym warunkom eksperymentu: I – stal 45–stal 45 odpuszczona, tarcie suche, II – stal stopowa–stal stopowa (zahartowana, bez smaru), tarcie suche, III – stal azotowana–brąz, smar graniczny. Z zestawienia tego wynika, że pomimo zróżnicowanych warunków poszczególnych eksperymentów, uzyskane wyniki różnią się tylko skalą, granicami stacjonarnej (niezmiennej) części charakterystyki i wartościami współczynnika tarcia w tym obszarze. Wszystkie zależności współczynnika tarcia od obciążenia zawierają pewien osobliwy przedział. Charakteryzuje się on tym, że w jego zakresie współczynnik tarcia jest prawie stały i ma wartość minimalną w porównaniu z wartościami poza tym przedziałem. Podobny przedział można wydzielić w przebiegu obrazującym zmianę współczynnika tarcia od prędkości poślizgu (rys. 4a) i nacisku normalnego (rys. 4b).



Rys. 3. Zależność współczynnika tarcia od nacisku normalnego. a) występowanie części stacjonarnej w eksperymentach różnych badaczy, b) wartości nacisku i współczynnika tarcia w testach zrealizowanych w warunkach I, II, III [83]

Wymienione fakty świadczą o tym, że dla dowolnych skojarzeń materiałowych pracujących w określonym środowisku można zawsze wyodrębnić ze względu na przebieg współczynnika tarcia stacjonarny obszar prędkości poślizgu i obciążenia.

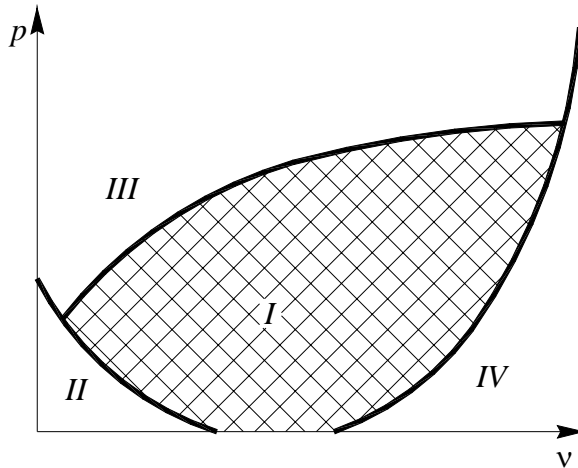


Rys. 4. Ilustracja stacjonarnej części w zależności współczynnika tarcia od prędkości poślizgu (a) i nacisku (b) dla różnych parametrów tarcia, charakterystyk materiałów i środowiska (na osiach μ , p , v – wartości uzyskane z eksperymentu w warunkach I, II, III) [83]

Proces tarcia i zużycia zachodzący w obszarze stacjonarnym nazwano **normalnym**, a poza tym obszarem – **patologicznym** [79, 83, 84]. Na rysunku 5 przedstawiono schematycznie rozmieszczenie obszarów tarcia normalnego (obszar I) i patologicznego (obszar II, III, IV). W obszarze patologicznym można wyróżnić: obszar przejściowy (II), intensywne niszczenie (III) i szepianie II rodzaju (IV). Badania warstwy wierzchniej skojarzeń pracujących w obszarze tarcia normalnego przeprowadzone za pomocą mi-

kroskopii elektronowej, rentgenografii i innych pozwoliły zbudować model fizyczny tego tarcia. Zgodnie z tym modelem proces zachodzący w warstwach wierzchnich (grubości 100–1000 Å) obejmuje trzy etapy:

- deformacja warstwy wierzchniej i jej aktywacja,
- tworzenie wtórnych struktur,
- niszczenie wtórnych struktur.



Rys. 5. Schematyczne rozmieszczenie obszarów tarcia normalnego i patologicznego

W wyniku plastycznej deformacji, gęstość dyslokacji i koncentracja wakansów w siatkach krystalograficznych metalu osiąga stan nasycenia. Układ taki ze względu na równowagę termodynamiczną jest niestabilny – objawia się to zwiększeniem adsorpcyjnej i dyfuzyjnej aktywności warstwy wierzchniej. Bezpośredni styk tej warstwy ze znajdującymi się w strefie tarcia aktywnymi składnikami ośrodka (smaru) prowadzi w wyniku ich fizykochemicznego oddziaływania do tworzenia się warstwy struktur wtórnych. W strukturach tych, w wyniku wielokrotnej zmiany obciążeń oraz istnienia naprężeń własnych, powstają mikropeknięcia, które wywołują zniszczenie tej warstwy. W ten sposób zostają odsłonięte nowe, fizycznie czyste powierzchnie metalu, na których proces powtarza się od początku. W rzeczywistości w warstwach wierzchnich współpracujących powierzchni zachodzą równocześnie wszystkie trzy fazy opisanego modelu.

Z przedstawionego modelu wynika, że warunkiem istnienia tarcia normalnego jest osiągnięcie w warstwach wierzchnich współpracujących materiałów metastabilnego stanu tarcia. Stan ten jest wynikiem dynamicznej równowagi pomiędzy procesami niszczenia i odbudowywania struktur wtórnych. Jest to zarazem podstawowy warunek istnienia tarcia i zużycia normalnego. Metastabilny stan powierzchni tarcia oraz warunki jego istnienia były badane metodą pomiaru elektrochemicznego potencjału powierzchni [79, 80, 81, 83] i metodą mikroskopii elektronowej [84]. Przeprowadzone

badania potwierdziły jednoznacznie istnienie metastabilnego stanu przy tarceniu normalnym oraz wykazały, że:

- dla dowolnych skojarzeń materiałowych przy ustalonym stanie otaczającego go ośrodka obszar tarcia normalnego określają dwa parametry: obciążenie i prędkość poślizgu,
- przy tarceniu normalnym zmiana struktury w stykających się powierzchniach zachodzi w ich warstwach wierzchnich o grubości do 5 μm ,
- gdy zostanie naruszona dynamiczna równowaga w procesie niszczenia i powstawania wtórnych struktur, wówczas zmiana struktury zachodzi w głębiej leżących warstewkach skojarzonych powierzchni i sięga na głębokość jednego lub kilku milimetrów; są to już procesy zachodzące przy tarceniu patologicznym.

2.3. Zadania i metody przy sterowaniu tarcieniem i zużyciem

Opisany warunek tarcia normalnego, tj. istnienie na współpracujących powierzchniach metastabilnego stanu powierzchni tarcia, określa podstawowe zadania, które należy stawiać podczas kierowania procesami tarcia i zużycia. Do zadań tych należy:

- rozszerzanie obszaru mechanicznych obciążeń, prędkości poślizgu i stanu środowiska, przy których będzie zachodziło tarcie normalne,
- minimalizacja sił tarcia i zużycia w obszarze tarcia normalnego.

Podane zadania można realizować dwiema metodami:

1. Przez stosowanie smaru który będzie tworzył w procesie tarcia wtórne struktury zapewniające istnienie metastabilnego stanu w szerokim obszarze parametrów wymuszeń (nacisku i prędkości poślizgu), przy równoczesnym spełnieniu warunku istnienia minimum tarcia i zużycia.

2. Przez modyfikację powierzchni skojarzonych materiałów takimi sposobami, że w procesie tarcia będą powstawały wtórne struktury o właściwościach zapewniających minimalne tarcie i minimalne zużycie.

Metoda druga, tj. modyfikacji warstwy wierzchniej współpracujących powierzchni jest na ogół mało efektywna, gdyż nie ma możliwości jej regenerowania w czasie eksploatacji węzła ślizgowego. Również spełnienie tego warunku przez dobór optymalnej struktury współpracujących powierzchni jest na poziomie obecnego rozwoju nauki mało efektywne. Zwiększanie na przykład twardości współpracujących powierzchni powyżej 70 HRC jest barierą trudną do pokonania. Dużą nadzieję roszą tu nanododatki do stali, ale aktualnie jest to zagadnienie, które wymaga rozwiązania. Problemu tego nie ma podczas stosowania smaru. Dlatego też użycie odpowiedniego smaru jest powszechnie stosowane przy sterowaniu procesami tarcia i zużycia w ślizgowych węzłach mechanizmów i maszyn.

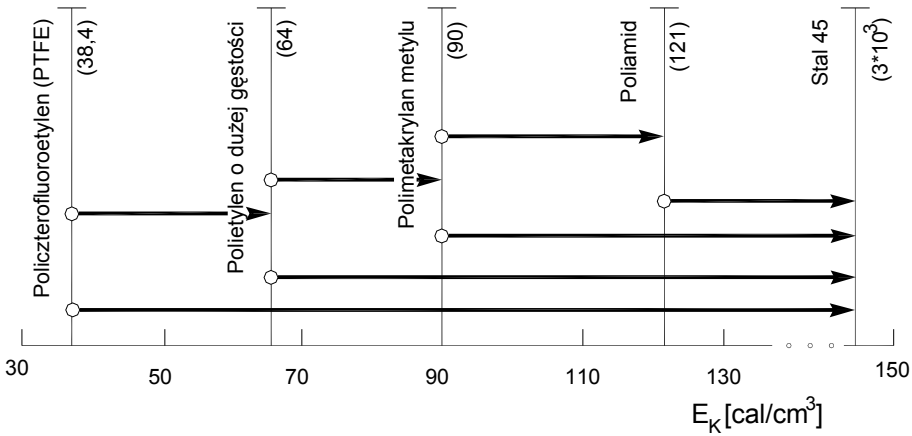
3. Zjawisko ciernego przenoszenia

Cierne przenoszenie to tworzenie się w strefie tarcia w wyniku wzajemnego oddziaływania współpracujących materiałów ciągłej lub fragmentarycznej warstewki (trzeciego ciała), która rozdziela stykające się powierzchnie i aktywnie uczestniczy w procesach tarcia i zużywania [168]. Pierwsze prace dotyczące tego zjawiska pojawiły się w latach pięćdziesiątych ubiegłego stulecia [124]. Ale dopiero w ostatnich dwudziestu latach nastąpił szybki rozwój badań nad tym zjawiskiem. Warstewki ciernego przenoszenia odgrywają decydującą rolę w procesie tarcia i zużycia współpracujących powierzchni, gdyż ich właściwości określają eksploatacyjne charakterystyki tribomateriałów. Poznanie mechanizmu tworzenia się tych warstewek, dynamiki przebiegu samego procesu, wpływu zewnętrznych wymuszeń i temperatury pozwoli skutecznie projektować eksploatacyjne charakterystyki węzłów ślizgowych. Należy podkreślić, że na obecnym etapie rozwoju tribologii nie zostały na razie stworzone podstawy fizykalne procesu tworzenia się ciernych warstewek. Obecnie jest znanych kilka teorii dotyczących mechanizmu powstawania warstewek ciernego przenoszenia. Autor pracy [140] podaje ich charakterystykę oraz dzieli na następujące grupy: mechaniczne, adhezyjno-mechaniczne, dyfuzyjne, adhezyjno-energetyczne i fizykochemiczne. Równocześnie zauważa, że żadna z tych teorii nie tłumaczy dokładnie zjawiska powstawania przenoszonych warstewek. Przyczyną tego są trudności w opisanie i bezpośredniej obserwacji zjawisk mechanicznych i fizykochemicznych zachodzących na rzeczywistych powierzchniach styku współpracujących powierzchni.

Można przypuszczać, że w tym również tkwi przyczyna tego, że badacze zajmujący się zagadnieniem tworzenia warstewek PTFE podają różne interpretacje tego zjawiska. Na przykład autorzy prac [9, 30, 70, 152] dochodzą do wniosku, że o kierunku przenoszenia się materiału decyduje energia kohezji E_k , czyli materiał mający mniejszą wartość E_k (mniej wytrzymały) przenosi się na materiał o większej energii E_k (bardziej wytrzymały). Na rysunku 6 przedstawiono kierunek przenoszenia się materiału dla różnych polimerów, tj. policzterofluoroetyleny (PTFE), poliamidu 6 (PA6), polimetakrylanu metylu (PMMA) i polietyleny o dużej gęstości (PEVP).

W pracy [48] udowodniono tezę, że migrację cząstek w styku ślizgowym wywołują siły elektryczne pól mikrokondensatorów powstających w strefie tarcia. W przypadku elektrycznie dodatnich polimerów linie sił pola są skierowane od polimeru do metalu (polimer przenosi się na metal). Proces odwrotny występuje wtedy, gdy polimery w czasie tarcia ładują się ujemnie, jak np. tekstolit i polikaproamid. Policzterofluoro-

etylen i polietylen to polimery które przy współpracy ze stalą ładują się dodatnio, tj. tworzą warstewki na powierzchni stali.



Rys. 6. Kierunek przenoszenia materiału przy styku ciernym polimerów o różnej gęstości energii kohezji E_k [30]

Savkin i Smurugov [151] wykazali, że warunki obciążenia i rodzaj tarcia decydują o kierunku ciernego przenoszenia. W przypadku współpracy taśm z PTFE, polietylenu i polikaproamidu, dociskanych do obracającej się rolki miedzianej ($p = 100$ Pa, $v = 0,075$ m/s) następowało zawsze zużywanie się rolki i przenoszenie miedzi na powierzchnie taśm polimerowych. Wystarczyło zmienić układ pary ślizgowej, tj. aby rolka była z PTFE, a taśma z miedzi, wtedy na taśmie miedzianej tworzyły się warstewki z PTFE. Zauważono, że intensywność zużywania się zarówno rolki (z PTFE), jak i intensywność tworzenia się warstewki PTFE na współpracującej taśmie istotnie zależy od grubości tej taśmy. Wraz ze zmniejszaniem się jej grubości proces przenoszenia się PTFE nasilał się. Zwiększenie na przykład grubości taśmy polietylenowej z 50 do 250 μm powodowało zmniejszenie średniej grubości warstewki PTFE na taśmie polietylenowej z 0,4–0,5 do 0,08–0,1 μm . Autorzy tłumaczą to przede wszystkim zmianą adhezyjnego współdziałania. Grubsza taśma jest mniej elastyczna, a to utrudnia adhezję. Uważają oni, że w tym adhezyjnym oddziaływaniu ważną rolę odgrywają siły cząsteczkowe. Stosując fluktuacyjno-elektromagnetyczną teorię molekularnych sił wykazują oni, że PTFE w pewnych warunkach może mocno przylegać do współpracujących powierzchni, np. gdy jest on roztopiony (w temp. 380–420 °C). Wynikałoby stąd, że pogląd o słabej adhezji powierzchni PTFE dotyczy tylko fazy stałej. Być może, że przyczyną słabej adhezji powierzchni PTFE są silnie zaadsorbowane warstewki wody i węglowodorów o grubości odpowiednio do 2 i do 4 nm, których nie można usunąć rozpuszczalnikami CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COCH_3 ani też gotowaniem w kwasie azotowym lub solnym [103]. Nie jest to jednak regułą, gdyż w pracach [73,

125, 171] przy wyjaśnianiu skłonności PTFE do tworzenia przeniesionych warstewek mówi się o silnym molekularnym przyleganiu również w fazie stałej.

W pracy [59] opisano badania nad kinetyką tworzenia się przeniesionych warstewek. Analizowano przenoszenie się warstewek z obracającego się wałka z PTFE na współpracujące z nim taśmy (grubości od 50 do 100 μm) różnych polimerów (polietylenu, polipropylenu i polikaproamidu). W eksperymencie zawsze policzterofluoroetylen przenosił się na współpracujący polimer. Stwierdzono, że efektywna przeciwtarciowa warstewka PTFE tworzy się w pierwszych chwilach procesu tarcia. Dalsze zwiększanie jej grubości nie wpływa na charakter i mechanizm ciernego współdziałania. Jednakowo efektywne były warstewki utworzone zarówno w czasie 10 minut, jak i w czasie kilkakrotnie dłuższym.

Pogosjan [141] uważa, że na cierne przenoszenie polimerów istotny wpływ wywiera ciepło wytwarzane w procesie tarcia. Powoduje ono rozmiękanie polimeru i tworzenie w punktach rzeczywistego styku „mostków szepień”, które są mechanicznie rozrywane w przekroju mniej wytrzymałego materiału i tym samym tworzą warstwy przeniesione. Autor zaznacza, że ten mechanizm jest wiodącym dla termoplastycznych polimerów, z wyjątkiem PTFE. W przypadku PTFE przenoszenie warunkują nie termofizyczne jego własności, a głównie reologiczne, w których należy również uwzględnić wpływ czynnika cieplnego. Również w pracy [30] opisano eksperymenty w których cierne przenoszenie PTFE zachodziło w dowolnej temperaturze pracy pary ślizgowej. Jest to dowód, że mechanizm ciernego przenoszenia policzterofluoroetylenu nie zależy od generowanego w węźle ślizgowym ciepła tarcia.

Cholodilov [31] badał wpływ wymuszeń (p , v) na mechanizm zużycia i powstawania ciernych warstewek w skojarzeniach ślizgowych z różnymi termoplastycznymi polimerami. Eksperymenty były prowadzone przy stałym nacisku ($p = 0,5$ MPa) i zmiennej prędkości poślizgu $v =$ od 0,1 do 2,5 m/s. Autor dochodzi do wniosku, że w przypadku zmęczeniowego mechanizmu zużycia o kierunku przenoszenia decyduje różnica w wartości energii powierzchniowej metalu i polimeru. Ponieważ według opracowania [76] energia powierzchniowa metali jest od 1,5 do 2 razy wyższa niż polimeru, to przenoszenie zawsze zachodzi na metal. Natomiast przy adhezyjnym mechanizmie zużycia, tj. gdy powierzchnia rzeczywistego styku jest odpowiednio duża (występuje deformacja powierzchni), a odległość pomiędzy stykającymi się powierzchniami rzędu od 0,2 do 1,0 nm, to o kierunku ciernego przenoszenia decydują siły van der Waalsa. Stwierdza on również, że o ile zużywaniu się poliamidu i polietylenu towarzyszy wyciąganie włókien polimeru w punktach styku, o tyle w przypadku PTFE wyciąganie nie następowało. Pogląd, że przy zużywaniu się PTFE nie zachodzi wyciąganie włókien jest sprzeczny z opinią badaczy [34, 117, 141, 155], którzy uważają, że o tarcu PTFE w dużym stopniu decydują molekularno-kinetyczne procesy w strefie styku, a tworzenie przeniesionych warstewek jest związane z wyciąganiem polimerowych włókien i ich orientacją.

Senatrev [156] prezentuje pogląd, że przenoszenie PTFE jest to proces termofluktuacyjny. Zgodnie z nim destrukcja powierzchniowej warstewki polimeru zachodzi dzięki ciepłym fluktuacjom, które przekraczają energetyczną barierę, a mechaniczne naprężenia (siła tarcia) tylko sprzyjają obniżeniu tej bariery. Stwierdza on również, że spośród różnych polimerów tylko w parach PTFE–stal, maleje z wzrostem temperatury zarówno współczynnik tarcia, jak i zużycie policzterofluoroetyleny. W tej to osobliwej właściwości PTFE upatruje on źródło jego skłonności do samosmarności i wyjątkowo dużej przeciwcierności. Ciepłnie stymulowany mechanizm przenoszenia PTFE jest częściowo sprzeczny z wcześniej omówionymi mechanizmami [30, 141].

W pracy [169] przedstawiono badania ciernego przenoszenia polimerów wykonane metodą spektroskopii w podczerwieni IR. Autorzy dochodzą do wniosku, że przenoszenie materiału z jednej powierzchni na drugą jest wynikiem zmian strukturalnych w warstewkach powierzchniowych. Nadcząsteczkowa budowa polimeru i warunki eksperymentu mają decydujący wpływ na kinetykę procesu i parametry warstewki przeniesionej. Według nich, przenoszenie zachodzi z mniej polarnego na bardziej polarny polimer, przy czym ze wzrostem adhezyjności polimeru intensywność procesu się nasila.

W pracy [2] autor podkreśla, że podczas tarcia polimeru po metalicznej powierzchni, jak np. polietylenu czy PTFE można przyjąć, że głównym źródłem powstawania warstewek ciernych są siły van der Waalsa. Autorzy, korzystając z ogólnej teorii molekularnych sił van der Waalsa, podają przybliżone zależności na obliczanie sił adhezji [2, 113]. Siła ta dla dwóch płaskich dielektryków przedzielonych dowolnym ciałem, np. warstewką wody jest wyrażona wzorem:

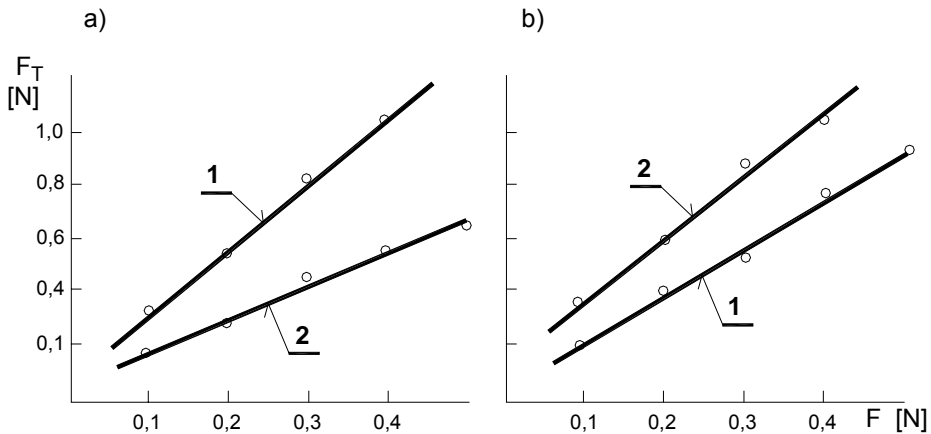
$$F = \frac{\hbar \omega_0 (\varepsilon_{10} \varepsilon_{30}) (\varepsilon_{20} \varepsilon_{30})}{16\sqrt{2\pi} H^3 (\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})^{1/2} (\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})^{1/2} \{(\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30})^{1/2} + (\varepsilon_{20} + \varepsilon_{30})^{1/2}\}} = \frac{A_{132}}{6\pi H^3} \quad (1)$$

gdzie: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; h – stała Plancka, ω_0 – główna częstotliwość absorpcji dla wszystkich trzech dielektryków, ε_{10} , ε_{20} , ε_{30} – stałe dielektryczne, H – odległość między powierzchniami, A_{132} – stała Hamakera.

Siły cząsteczkowe w zależności od wartości stałych dielektrycznych dla trzech faz mogą być siłami przyciągającymi lub siłami odpychającymi. Charakterystykę oddziaływania cząsteczkowego zawiera tzw. stała Hamakera. Jeżeli jej wartość jest dodatnia, to molekularne oddziaływanie objawia się w formie sił przyciągających. Gdy wartość stałej Hamakera jest ujemna, wówczas ciała współdziałające odpychają się.

Smurugov ze współpracownikami [160] wykazali, że panujący pogląd iż przeniesione warstewki PTFE ułatwiają poślizg powierzchni, tworzą sposób samosmarowania i zmniejszają siłę tarcia nie zawsze jest prawdziwy. Prowadzili oni eksperymenty na stanowisku z ruchomą rolką, do której dociskano (o kącie opasania 180°) taśmę polikaproamidową z naniesioną (ciernie) warstewką PTFE. Gdy rolka była wykonana z

mosiądzu – siła tarcia była w całym zakresie obciążeń mniejsza w stosunku do siły dla taśmy z samego polikaproamidu (rys. 7a). Zamiana materiału rolki na polimetakrylan metylu spowodowała wzrost siły tarcia (rys. 7b). Autorzy dochodzą do wniosku, że zachowanie się podczas tarcia przeniesionych cząsteczek PTFE i charakter ich wpływu na sam proces określają głównie reguły adhezyjnego oddziaływania w strefie styku. Stosując przybliżone metody ogólnej teorii molekularnych sił van der Waalsa obliczyli ze wzoru (1) stałą Hamakera (charakteryzującą molekularne oddziaływanie) dla badanych skojarzeń materiałowych i za jej pomocą wyjaśnili przebiegi otrzymanych charakterystyk tribologicznych.



Rys. 7. Zależność siły tarcia od obciążenia dla taśmy z polikaproamidu (1) i taśmy z polikaproamidu z naniesioną warstewką PTFE (2): a – rolka z mosiądzu, b – rolka z polimetakrylanu metylu [160]

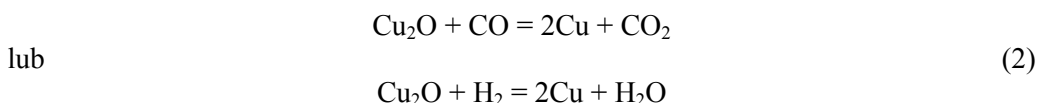
W konkluzji jednak piszą, że jakkolwiek przeprowadzone obliczenia na podstawie ogólnej teorii molekularnych sił van der Waalsa i analiza eksperymentalnych wyników wykazała jak ważną rolę przy przenoszeniu może odgrywać molekularna składowa adhezji, to ostateczne wnioski mogą być podane dopiero po uwzględnieniu innych sił działających w strefie styku.

Należy podkreślić, że pomimo najmniejszej energii powierzchniowej, jaką ma PTFE, często podkreśla się wyjątkową jego skłonność do tworzenia warstewek przeniesionych na współpracujące powierzchnie, jak np. w [30, 73, 152, 155]. Również przeważa pogląd, że PTFE przenosi się wskutek oddziaływań adhezyjnych w kształcie łusek o bardzo małych wymiarach i że to przenoszenie jest głównie związane z niszczeniem nadcząsteczkowych struktur i częściowym rozrywaniem molekularnych łańcuchów [10, 19, 73, 117, 125, 142, 151, 164, 169, 171].

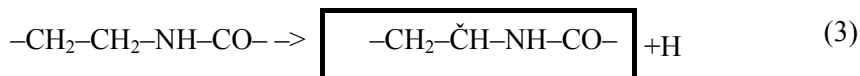
Pogląd na temat powstawania warstewek ciernych na powierzchniach metalowych w przypadku stosowania smaru zmodyfikowanego miedzią lub jej związkami jest pod względem kierunku przenoszenia jednoznaczny – miedź zawsze plateruje powierzchnie stalowe. W opisie mechanizmu tworzenia tych warstw, przy tej samej naturze na-

pełniacza nie zauważa się istotnych różnic, z wyjątkiem mechanizmu selektywnego przenoszenia, który jest wyjaśniany kilkoma znacznie różniącymi się hipotezami. Gdy napełniaczem jest proszek miedzi, warstewka platerująca powstaje przez namazanie i wypełnienie nierówności, czyli adhezję [55, 60, 143].

Jeżeli do materiału smarnego wprowadza się tlenek miedzi, to warstwa platerująca tworzy się w wyniku redukcji tlenku miedzi, w strefie styku, do atomowej miedzi, która jest silnie związana z powierzchnią ślizgową. Proces ten jest stymulowany ciepłem w strefie styku. Jest to decydującym czynnikiem, który określa sposób redukcji napełniacza i charakter produktów powstających z węglowodorów smaru w wyniku przemian wywołanych tarciem. Według [122] proces redukcji tlenku miedzi może zachodzić zgodnie z reakcją:



W pracy [99] powstanie warstewki miedzi ze smaru napełnionego kompleksem miedzi (produktem reakcji wodorotlenku miedzi i kaprolaktamu) tłumaczy się tribochemicznymi przemianami zachodzącymi w strefie styku ciernego. Prawdopodobny przebieg tego procesu jest następujący: w procesie tribochemicznych przemian powstaje rodnik i wydzielają się atomowy wodór (H)



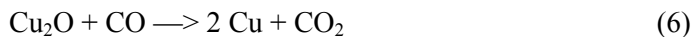
W czasie dalszych przemian wolnego rodnika ujętego w ramkę, w procesie mecha-
noderstrukcji następuje wydzielanie się tlenku węgla. Redukcja tlenku miedzi (I) – to wielostopniowy proces składający się z adsorpcji reduktora, rozpadu początkowej siatki krystalograficznej, zbudowanie siatki miedzi, a także desorpcji gazowych produktów reakcji. Wydzielający się podczas przemian wolnego rodnika atomowy wodór wchodzi w reakcję z tlenkiem miedzi (II), redukując go do tlenku miedzi (I):



Dalsza redukcja miedzi na stalowej powierzchni zachodzi według reakcji:



Procesy opisane równaniami (4) i (5) zachodzą w wysokich temperaturach w strefie styku ciernego. W znacznie niższych temperaturach proces redukcji tlenku miedzi może wywoływać tlenek węgla (CO) wydzielający się podczas tribochemicznych przemian wolnego rodnika $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{NH}-\text{CO}-$. Wtedy przebieg reakcji jest następujący:



W artykule [135], dotyczącym oceny tribologicznych właściwości cieczy opartych na kompleksach miedzi, stosowanych podczas obróbki skrawaniem metali, stwierdzo-

no, że ukonstytuowana warstwa miedzi jest równomiernie rozłożona na całej powierzchni toczenia oraz szczelnie do niej przylega. Według Autorów proces tworzenia się warstwy przebiega głównie zgodnie z następującym równaniem:



Równocześnie informują oni, że w konstytuowaniu warstwy miedzi, oprócz wymienionej reakcji, znaczący udział mają najprawdopodobniej również inne zjawiska fizykochemiczne, np. takie, które ułatwiają dyfuzję wskutek znacznego zmniejszenia przypowierzchniowych sił kohezji toczonych stali.

Należy podkreślić, że wyróżnikiem napelnacza kompleksowego (związku koordynacyjnego) jest to, że zapewnia on nie tylko utworzenie w procesie tarcia platerującej warstewki metalu (miedzi), ale dodatkowo powoduje pozytywną jej modyfikację, w wyniku której utworzona warstwa graniczna zapewnia węzłowi ślizgowemu działanie w szerokim obszarze wymuszeń przy małym tarciu i zużyciu. Zastosowanie najnowocześniejszych technik do badania tych warstw, szczególnie elektronowej spektrometrii Augera (AES), pozwoliło dość dokładnie poznać strukturę tych warstewek np. [107, 136], lecz mechanizm ich powstawania nadal nie jest jednoznacznie wyjaśniony.

Można stwierdzić, że w zakresie tworzenia warstw ciernych nie jest możliwe dokonanie ilościowych uogólnień odnośnie do przebiegu zjawisk fizykochemicznych, a możliwość uogólnień jakościowych jest realna tylko w nielicznych przypadkach. Przyczyna tkwi w tym, że zazwyczaj charakter i przebieg zjawisk fizykochemicznych jest specyficzną charakterystyką określonego układu ślizgowego (skojarzeń materiałowych, wymuszeń, środowiska itp.), a nie ogólnym zjawiskiem wspólnym wszystkim parom ciernym. Dokładne poznanie zjawisk fizykochemicznych, zachodzących w procesie tarcia, jest możliwe jedynie wtedy, gdy istnieje możliwość ścisłej kontroli czynników, które wpływają na przebieg tych zjawisk. Prowadzenie badań węzłów ślizgowych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych warunków ich pracy uniemożliwia taką kontrolę. Realne jest wtedy jedynie uchwycenie zmian jakościowych w strefie tarcia, spowodowanych oddziaływaniami fizykochemicznymi, natomiast dokładna ocena zmian w sensie ilościowym jest praktycznie niemożliwa.

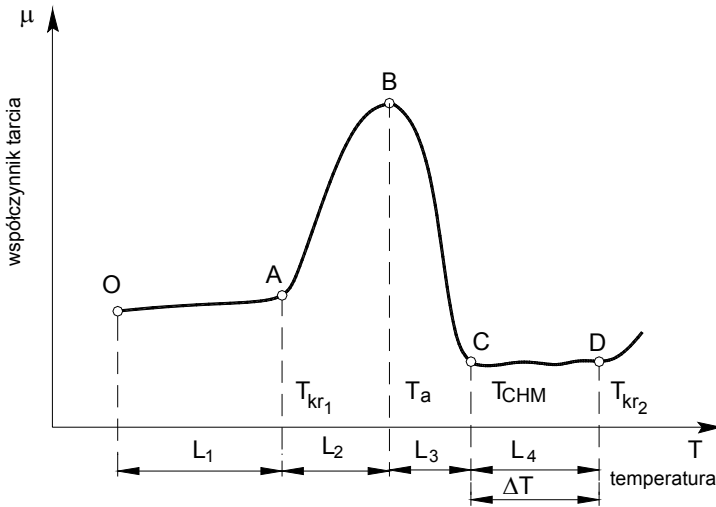
4. Temperatura w strefie styku i jej zależność od obciążenia i prędkości poślizgu

Powstająca w czasie tarcia energia cieplna ze względu na dyskretny charakter styku powierzchni wydziela się na ograniczonej liczbie rzeczywistych punktów styku. Ponieważ rzeczywista powierzchnia styku w porównaniu z nominalną jest nieznaczna (0,01–0,0001), a czas współdziałania bardzo mały, rzędu kilku mikrosekund, to koncentracja energii cieplnej w najbardziej obciążonych punktach jest duża. Wywołuje to intensyfikację procesów fizykochemicznych i mechanicznych, co w rezultacie prowadzi do zniszczenia tworzących styk nierówności. Szereg eksperymentalnych prac wskazuje, że w strefie styku może być ona równa temperaturze topnienia jednego z współpracujących elementów [15]. Wyrażany jest też pogląd, że może ona osiągać bardzo duże wartości nawet zbliżone do stanu plazmy metalu [163].

Dlatego też temperatura jest jednym z najważniejszych czynników mających wpływ na charakterystyki tribologiczne węzłów ślizgowych działających w obszarze tarcia mieszanego. Temperatura po przekroczeniu pewnej wartości powoduje tworzenie się warstw granicznych lub ich niszczenie. Przyjęto nazywać ją przejściową, gdyż jej osiągnięcie wywołuje przejście do innych warunków tarcia i zużycia [24, 25, 26, 119].

Jedną z podstawowych charakterystyk opisujących właściwości warstw granicznych jest zależność współczynnika (siły) tarcia od temperatury [24, 120]. Na jej podstawie można wyznaczyć trwałość warstw granicznych. Teoretyczny przebieg tej zależności i fizyczną interpretację zmian zachodzących w obszarze tarcia skojarzenia smarowanego olejem z chemicznie aktywnym dodatkiem zilustrowano na rysunku 8 [132]. W przebiegu tym wyróżnia się trzy przejściowe temperatury i cztery charakterystyczne obszary [25, 26, 132]. Pierwszy (L_1) cechuje stosunkowo stała wartość współczynnika tarcia i umiarkowane zużycie. Kończy się on osiągnięciem pewnej temperatury zwanej pierwszą temperaturą krytyczną lub krytyczną temperaturą sorpcji fizycznej T_{kr1} .

W temperaturze tej w strefie ciernego styku zostaje zachwiany stan równowagi dynamicznej pomiędzy udziałem tarcia granicznego i tarcia suchego, innymi słowy zostaje zakłócona w mikroobszarach styku lokalna równowaga między adsorpcją i desorpcją cząsteczek smaru. Zwiększa się udział tarcia suchego, co przejawia się w rosnącej wartości współczynnika tarcia. Skojarzenie wchodzi w obszar drugi L_2 – coraz więcej mikrowystępów pozbawionych warstw granicznych jest w styku metalicznym. Zwiększa



Rys. 8. Teoretyczna zależność współczynnika tarcia od temperatury [132]

się tarcie i intensywność zużycia. Rosnące odkształcenia „czystych” wierzchołków chropowatości przyspieszają przyrost temperatury w skojarzeniu. Współczynnik tarcia osiąga maksymalną wartość. Jeżeli w tej trudnej dla węzła sytuacji środek smarny nie ma dodatków uszlachetniających, to wystąpią objawy zatarcia, chyba, że zmienią się warunki wymuszeń p , v , T (nacisku, prędkości poślizgu, temperatury).

Gdy warunki wymuszeń nie ulegają zmianie, a w smarze są dodatki reaktywne, wówczas w pobliżu temperatury T_a następuje rozkład reaktywnego dodatku i przy nieznacznym jej wzroście rozpoczyna się proces chemicznych reakcji składników smaru z mikropowierzchniami styku tarcowego. Tu w wyniku chemicznego oddziaływania między reaktywnymi komponentami smaru, a metalem tworzą się na ślizgowej powierzchni zmodyfikowane warstewki o mniejszej niż podłoże wytrzymałości na ścinanie. W obszarze tym, oprócz styku warstewek chemisorpcyjnych, występuje również styk metaliczny wierzchołków mikronierówności oraz może wystąpić jeszcze na fragmentach powierzchni styk poprzez warstwy sorbowane fizycznie. W miarę zbliżania się do wartości temperatury T_{CHM} określonej punktem C, rośnie powierzchnia powstających warstw chemisorpcyjnych. W punkcie C zostaje osiągnięta równowaga między tworzeniem a niszczeniem tych warstw na występach chropowatości, przez co współpracujące powierzchnie zostają rozdzielone zmodyfikowaną warstewką o mniejszej niż podłoże wytrzymałości na ścinanie. Temperaturę odpowiadającą przemianom w punkcie C nazwano temperaturą chemicznej modyfikacji T_{CHM} . Po przekroczeniu temperatury T_{CHM} układ wchodzi w obszar czwarty (L_4), charakteryzujący się stosunkowo małą wartością współczynnika tarcia i umiarkowanym zużyciem. Osiągnięcie przez węzeł tarcia temperatury T_{kr2} wywołuje ponowny wzrost wartości współczynnika tarcia. W temperaturze tej zostaje zachwiana równowaga pomiędzy procesem tworzenia zmo-

dyfikowanych warstw, a ich niszczeniem. Temperatura ta w literaturze jest nazwana drugą temperaturą krytyczną T_{kr2} (trzecią przejściową) [24, 25, 26] – jest to temperatura niszczenia powstałej wcześniej warstwy zmodyfikowanej.

Różnica między pierwszą i drugą temperaturą krytyczną polega na tym, że T_{kr1} to wynik współzawodnictwa na powierzchni styku pomiędzy procesami adsorpcji i desorpcji aktywnych składników smaru, a T_{kr2} – skutek współzawodnictwa między procesami tworzenia i niszczenia zmodyfikowanej warstewki, która powyżej temperatury chemicznej modyfikacji (T_{CHM}) rozdziela współpracujące powierzchnie.

W przypadku smarów modyfikowanych reaktywnymi napełniaczami, górną granicę ich stosowania określa druga temperatura krytyczna T_{kr2} . Jest ona zatem bardzo ważnym wskaźnikiem przeciwwzartarciowej odporności węzła ślizgowego. Teoretyczny opis tej temperatury (dla smaru z chemicznie aktywnym dodatkiem) wynikający z modelu zacierania warstewek chemicznie zmodyfikowanych jest podany w pracach [24, 25, 26, 27]. Zgodnie z nim wartość drugiej temperatury krytycznej rośnie wraz ze zwiększeniem energii aktywacji zużycia warstewek chemicznie zmodyfikowanych i energii aktywacji zacierania, a także – w mniejszym stopniu – ze wzrostem stężenia dodatku w smarze i twardości współpracujących powierzchni. Wzrost natomiast energii aktywacji tworzenia chemicznie modyfikowanej warstewki i w mniejszym stopniu prędkości poślizgu i obciążenia powoduje jej obniżenie. Do podobnych wniosków doszedł również autor pracy [119].

Wiadomo, że w miarę zwiększania p i v (nacisku i prędkości poślizgu) zwiększa się ilość ciepła w styku, a to wywołuje obniżenie wartości T_{kr2} . Poznanie stopnia zależności temperatury krytycznej T_{kr2} od parametrów ruchowych, tj. nacisku i prędkości poślizgu, jest zagadnieniem bardzo ważnym – umożliwi ono ustalenie poprawnego programu badań nad oceną skuteczności działania modyfikowanych smarów plastycznych.

Autor pracy [26] dochodzi do wniosku, że wzrost jednego parametru, np. obciążenia przy odpowiednim zmniejszeniu wartości drugiego tj. prędkości poślizgu, mało zmienia wartość T_{kr2} . Stwierdzenie to jest zbieżne z badaniami [12], w których zmniejszenie obciążenia z 1500 do 300 N z równoczesnym wzrostem prędkości poślizgu z $v = 0,4$ do 1,0 m/s, wywoływało podczas przejścia od tarcia granicznego do patologicznego (zacierania) tylko nieznaczną zmianę wartości T_{kr2} – z 778 do 753 K. Również Czichos [38, 39] próbował udowodnić, że iloczyn $p v$ jest wielkością stałą dla danego skojarzenia i smaru. Występujące w eksperymencie niezgodności ze stawianą tezą usiłuje on skorygować za pomocą odpowiednich współczynników :

$$F^a v^b T^c = \text{const} \quad (8)$$

gdzie: a, b, c – współczynniki w zakresie od 0 do 1,

F – obciążenie,

v – prędkość poślizgu,

T – temperatura.

Niezgodności te wynikają przypuszczalnie z tego, że pewne procesy zużycia są bardziej podatne na wpływ obciążenia, a inne na wpływ prędkości.

Autorzy pracy [102] chcą wykazać, że w pewnych zakresach obciążenia p i prędkości poślizgu v ilość energii $E = f(p, v)$, która może przepływać przez węzeł tarcia nie powodując niszczenia warstwy granicznej jest wielkością stałą dla danego skojarzenia i danego oleju smarowego. W konkluzji jednak dochodzą do wniosku, że prędkość poślizgu ma znacznie większy wpływ na niszczenie struktury warstwy granicznej niż przyłożone obciążenie.

Według teorii Bloka [137] ilość ciepła generowanego w styku tarciovym można obliczyć z równania:

$$q = \mu vp \quad (9)$$

gdzie: q – strumień ciepła odbieranego przez oba ciała węzła tarcia, [$\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$],
 μ – współczynnik tarcia,
 v – prędkość poślizgu, [m/s],
 p – nacisk, [N/m^2].

Należy podkreślić, że jakkolwiek wpływ obciążenia i prędkości poślizgu na trwałość warstwy granicznej (temperaturę strefy styku) dotychczas nie został jednoznacznie określony, w rozważaniach ogólnych przyjęcie założenia proporcjonalności temperatury do iloczynu nacisku i prędkości poślizgu (p, v) jest dopuszczalne [40]. Założenie to zostało zrobione przez autora przy opracowywaniu modeli skuteczności działania smaru plastycznego zmodyfikowanego smarami stałymi jako napelniaczami (patrz rozdz. 11).

5. Efektywność smarowania

Za podstawowe kryterium w ocenie przydatności dowolnej substancji do pełnienia funkcji smarnych przy smarowaniu hydrodynamicznym (tarcia płynnym) służy zasadnicza własność fizyczna tej substancji – lepkość. Właściwe zachowanie się tej substancji przy smarowaniu mieszanym (tarcia mieszanym) zależy natomiast od smarności. Konieczność wprowadzenia pojęcia smarności wynikła pod koniec XIX wieku, gdy okazało się, że oleje roślinne dawały znacznie mniejsze wartości współczynnika tarcia niż oleje mineralne pracujące w tych samych skojarzeniach i warunkach smarowania. Okazało się później, że ta cecha olejów roślinnych nie jest związana z lepkością i jest zupełnie od niej niezależna.

W literaturze tribologicznej spotyka się różne definicje smarności. W leksykonie techniki smarowniczej Vögtlego [176], pod hasłem „smarność”, znajduje się wyjaśnienie: „...niedokładnie zdefiniowana właściwość smaru związana z jego efektem smarującym. Dodatek olejów tłuszczowych i kwasów tłuszczowych do olejów podwyższa smarność i zdolność do smarowania. Smarność jako pojęcie (wg Fachausschuss für Mineralöl und Brennstofformung) odpowiada nośności filmu olejowego. Smarność musi być zawsze rozważana w konkretnych warunkach związanych z rodzajem tarcia i stanem par trących, rzeczywistą powierzchnią styku, obciążeniem i temperaturą”.

Definicja smarności przyjęta przez SAE (Society of Automotive Engineers) jest następująca: smarność jest miarą różnicy oporów tarcia, gdy porównuje się właściwości różnych smarów o tych samych lepkościach w tych samych warunkach [66].

Podobną definicję przyjęto na Konferencji Smarowniczej w Londynie [33], gdzie zdefiniowano smarność jako „...przyczynę różnicy wartości współczynników tarcia przy zastosowaniu dwóch smarów o tej samej lepkości, tej samej temperaturze i w identycznych warunkach pomiaru”.

Według Derjagina [43] przez pojęcie smarności rozumie się zdolność substancji do zapewnienia lepszych właściwości smarnych w warunkach, gdy warstewka smaru jest tak cienka, że jej działanie określa się nie tylko lepkością.

Fuks [49] określa smarność jako zdolność cieczy do wywoływania małego oporu statycznego przy przesuwaniu powierzchni ciał stałych, a dużego oporu przy zbliżaniu ich pod wpływem obciążenia normalnego.

Zerbe [181] na temat smarności pisze: „Pod smarnością rozumie się właściwość, która spełnia wymagania procesu smarowania, szczególnie przy tarcia półpłynnym. Pojęcie to obejmuje przyczepność filmu do powierzchni metalu i jest przede wszystkim

kim związana z orientacją molekuł na powierzchniach granicznych z metalem. Stąd wynika różnica w smarności pomiędzy czystymi olejami mineralnymi a olejami natuszczanymi ze względu na polarną strukturę glicerydów kwasów tłuszczowych. Smarności nie można dokładnie zdefiniować ani ustalić za pomocą liczb lecz tylko przez porównawcze pomiary przebiegu tarcia w obszarze tarcia półpłynnego”.

W książce Szakowskiego [170] określa się ją następująco: „...smarnością nazywa się zdolność oleju do tworzenia trwałych warstw granicznych, składających się z jednej lub kilku warstw cząsteczek polarnych, przylegających silnie do metalu, tak że nie zmieniają swego położenia mimo działania sił dążących do ich przesunięcia. Ta właściwość oleju zapobiega tarcia suchemu wtedy, gdy warstwa oleju ma mniejszą grubość niż suma występów nierówności na obu powierzchniach współpracujących. Smarność oleju nie jest wyrażana żadną z jednostek fizycznych ani chemicznych. Oceny smarności poszczególnych rodzajów olejów dokonuje się na podstawie badań testowych, zwanych mechaniczno-dynamicznymi, przeprowadzonych na aparatach tarciovych”.

Michałowska [123] pisze: „... pod pojęciem właściwości smarnych lub smarności oleju należy rozumieć jego zdolność trwałego przylegania do powierzchni trących, czyli wytwarzania na tych powierzchniach w warunkach tarcia granicznego trwałych warstw zmniejszających opory tarcia. Chociaż często (wskutek nieznamomości zagadnienia) rozpowszechniony jest pogląd, że im większa lepkość oleju, tym lepsza jego smarność, w rzeczywistości właściwości smarne oleju są niezależne od jego lepkości, a zależą głównie od składu chemicznego ropy naftowej, z której uzyskano olej oraz zastosowanych metod rafinacji”.

Pytko w pracy [134] wyjaśnia: „Smarność jest trudna do zdefiniowania, jest to taka cecha oleju, która w istotny sposób wpływa na zatarcie. Miarą smarności jest obciążenie, przy którym następuje zatarcie elementów ...”.

Hebda, Wachal [65] smarność definiują następująco: „Smarność jest właściwością substancji smarującej charakteryzującą jej zachowanie w warunkach tarcia granicznego. Określa ona zdolność do wytworzenia trwałej warstwy granicznej w wyniku adsorpcji (chemisorpcji) na ciałach stałych (podłożu). Podatność ta jest różna w stosunku do różnych rodzajów ciał stałych, z którymi kontaktuje substancja smarująca. Miarą smarności jest trwałość warstwy granicznej, a więc trwałość związania substancji smarującej z podłożem.”

Kachlik [74] podaje „Smarność oleju nie ma ani definicji, ani jednostki, a jest jedynie jednym z najważniejszych czynników decydujących o dobrej pracy nowoczesnych olejów. Smarność zależy często nie tylko od własności samego oleju, lecz również od własności fizykochemicznych smarowanych powierzchni. Smarność jest tą właściwością smarów, która powoduje różnicę współczynnika tarcia, gdy różne oleje (smary) o tej samej lepkości smarują identyczne łożysko w identycznych warunkach temperatury i obciążenia”.

Wysocki [180] na temat smarności pisze: „Przez smarność określa się zdolność olejów i smarów do obniżania oporów tarcia w warunkach, którym towarzyszy styk powierzchni trących. Na smarność składają się zarówno własności fizykochemiczne smaru, jak i jego oddziaływanie na powierzchnie trące, własności tych powierzchni oraz warunki pracy. Dlatego smarność określa się wyłącznie na drodze doświadczalnej, na podstawie badań mechaniczno-dynamicznych. Różne oleje o różnej lepkości, lecz o tej samej smarności nadają się do smarowania urządzeń pracujących w identycznych warunkach temperatury i obciążenia”.

Wachal [178] wykazał, że pojęcie smarności nie jest dotychczas dokładnie zdefiniowane oraz że brak jest jednostek, w których można tę cechę wyrazić. Dlatego też zaproponował on dla ujednoczenia pojęcia smarności następującą definicję: „Smarność jest to zdolność cieczy smarującej przeciwdziałająca przechodzeniu tarcia granicznego w tarcie suche”.

Czarny [35] podaje: „Na smarność smaru plastycznego ma wpływ rodzaj zagęszczacza, wypełniaczy i innych dodatków. Ta właściwość ma istotne znaczenie wtedy, kiedy w węźle tribologicznym zachodzi tarcie mieszane, które występuje przy dużych naciskach i niedużych prędkościach ślizgania. Smarność w odniesieniu do smarów plastycznych, podobnie jak w odniesieniu do olejów, określa zdolność do tworzenia trwałej warstwy granicznej w wyniku adsorpcji lub chemisorpcji na powierzchniach współpracujących elementów...”.

Lawrowski [109] wyjaśnia: „Przez smarność rozumie się zdolność tworzenia warstewki granicznej, a jej miarą jest wytrzymałość tej warstewki na obciążenia mechaniczne i cieplne.”.

Porównanie przykładowo wymienionych definicji smarności wykazuje, że pojęcie to jest przeważnie używane do określenia właściwości użytkowych olejów lub cieczy smarujących. Świadczą o tym również określenia smarności używane w innych językach, np. w angielskim – *oiliness*, w niemieckim – *Schmierfähigkeit*, w rosyjskim – *masljanistost* lub *smazyvajuščaja sposobnost*.

Ponieważ określenie smarność zostało niejako zarezerwowane najczęściej tylko do scharakteryzowania zdolności smarnych cieczy, w tej pracy, dotyczącej smarów plastycznych i stałych, do określenia ich zdolności smarowych wprowadza się pojęcie **efektywności smarowania**.

Pojęcie to, uwzględniając podstawowe warunki istnienia tarcia i zużycia normalnego przy tarcu granicznym, definiuje się następująco: **jest to właściwość smaru tworzenia wtórnych struktur zapewniających istnienie metastabilnego stanu tarcia na powierzchni współpracujących materiałów**.

Tak zdefiniowana efektywność smarowania jest określona wartością czasu oraz przedziałem obciążeń i prędkości poślizgu, w którym zachodzi w danym skojarzeniu materiałowym tarcie bez uszkodzeń powierzchni, a współczynnik tarcia i zużycie osiągną minimalne wartości. Za główne kryteria efektywności smaru mogą służyć zatem następujące wskaźniki:

- obciążenie zatarcia,
- czas skutecznego działania porcji smaru,
- zużycie,
- współczynnik tarcia.

W badaniach tribologicznych dotyczących oceny efektywności smarowania używa się również innych wskaźników. Na przykład norma PN/C-04147 „Badanie własności smarnych olejów i smarów” wprowadza cztery wskaźniki, tj. obciążenie zespawania F_z , obciążenie zacierające F_t , graniczne obciążenie zużycia G_{oz} oraz wskaźnik zużycia pod obciążeniem I_h .

6. Smary plastyczne

6.1. Budowa smarów plastycznych

Smary plastyczne stanowią obok olejów najliczniejszą grupę środków smarnych stosowanych w bardzo wielu dziedzinach przemysłu. Według DIN 51 825: „Smar plastyczny jest konsystentnym środkiem smarnym składającym się z oleju mineralnego i/lub oleju syntetycznego oraz środka zagęszczającego”. Smar plastyczny jest układem koloidalnym, w którym fazą rozpraszającą jest olej, a fazę rozproszoną stanowią środki zagęszczające. Smary te są cieczami nieniutonowskimi, co oznacza, że ich lepkość zależy nie tylko od parametrów stanu p , T (ciśnienia, temperatury), lecz także od gradientu prędkości, a także od czasu ich odkształcania. Wykazują one jednocześnie właściwości ciał stałych i cieczy. Pod działaniem niewielkich naprężeń ulegają odwracalnym odkształceniom, a gdy naprężenia przekroczą określoną wartość zaczynają płynąć jak ciecz.

Zagęszczacze smarów plastycznych można podzielić na cztery podstawowe grupy:

1. Mydła metaliczne otrzymywane w wyniku reakcji tłuszczów lub kwasów tłuszczowych z wodorotlenkami metali.
2. Zagęszczacze organiczne, np. polimoczniki, pigmenty, grafit i sadza.
3. Zagęszczacze nieorganiczne, np. glinki bentonitowe, żel krzemionkowy, tlenek glinu i cynku.
4. Woski naftenowe, głównie mikrokrystaliczne lub inne produkty naftowe.

Najczęściej zagęszczaczami smarów plastycznych są mydła (wapniowe, litowe, glinowe i sodowe). Spośród zagęszczaczy mydlanych wyróżnia się mydła proste, hydroksylowe i kompleksowe. Mydła proste to sole kwasów organicznych: tłuszczowych, żywicznych i naftenowych. Mydła hydroksylowe to sole kwasów organicznych, zawierających w cząsteczce grupę hydroksylową ($-OH$). Mydła kompleksowe mają bardzo złożoną (kompleksową) strukturę cząsteczki zagęszczacza. Zawierają one mydła co najmniej dwóch kwasów o różnej długości łańcucha: małocząsteczkowego, np. octowego i wielkocząsteczkowego, np. stearynowego. Innymi popularnymi zagęszczaczami są: silikony, bentonity, poliuretany, polietyleny oraz pochodne mocznika.

Zagęszczacz tworzy elastyczną przestrzenną strukturę sieciową, która wiąże fazę ciekłą, nadając smarowi wymaganą konsystencję. Dobór zagęszczacza determinuje zarówno konsystencję smaru, jak i wpływa na niektóre jego cechy użytkowe, na przykład odporność na działanie wody oraz zakres temperatury pracy. Mikroskopowy ob-

raz smaru plastycznego przypomina gąbkę nasyconą cieczą. Właściwa struktura smaru jest utrzymywana dzięki istnieniu sił przyciągania powierzchniowego, sił kapilarnych oraz zjawiska adsorpcji powierzchniowej między zagęszczaczem i fazą ciekłą.

Faza ciekła jest podstawowym składnikiem smaru plastycznego. W większości smarów stanowi ona od 70 do 90% składu smaru. Faza ciekła decyduje głównie o:

- właściwościach smarnych i ich zmianach w zależności od temperatury,
- odporności na utlenianie,
- właściwościach smarnych w niskiej temperaturze,
- skłonności do odparowywania w podwyższonej temperaturze,

Najczęściej jako fazy ciekłej w smarach plastycznych używa się następujących substancji, zwanych olejami bazowymi:

- oleje mineralne,
- oleje syntetyczne węglowodorowe,
- oleje poliglikolowe,
- syntetyczne estry,
- oleje silikonowe,
- tłuszcze roślinne i zwierzęce oraz estry kwasów tłuszczowych i alkoholi monowodorotlenowych lub wielowodorotlenowych (smary biodegradowalne),
- etery polifenolowe,
- chlorofluorowęglowodory.

W celu polepszenia niektórych właściwości eksploatacyjnych smarów plastycznych dodaje się do nich w procesie produkcji tzw. dodatki uszlachetniające. Są to związki chemiczne: organiczne zawierające w swojej cząsteczce zwykle heteroatomy, metalo-organiczne i nieorganiczne, powodujące pojawienie się lub poprawienie żądanych właściwości funkcjonalnych smaru. Głównym zadaniem tych dodatków jest zmniejszenie tarcia i zużycia smarowanych powierzchni oraz zapobieganie rozkładowi środka smarnego, korozji powierzchni i odkładania się na niej produktów zużycia i rozkładu środka smarnego. Ich zawartość w smarze zmienia się w granicach od 0,5% do kilku procent.

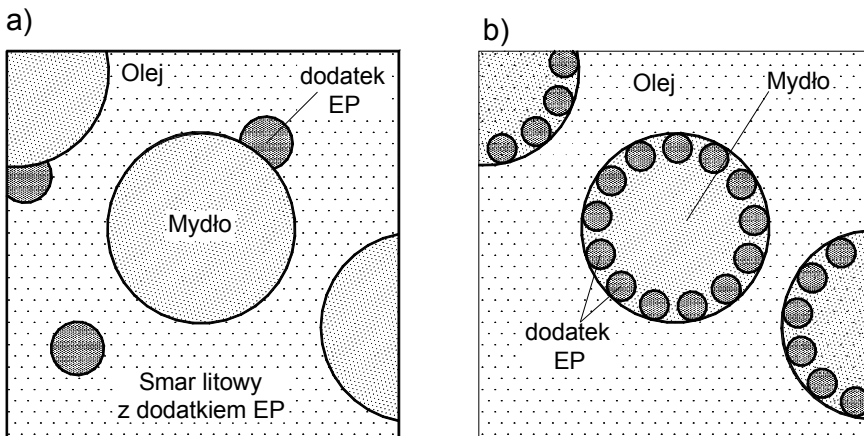
Dodatki uszlachetniające do smarów plastycznych można podzielić na następujące grupy:

- Dodatki przeciwzużyciowe, zwane dodatkami AW i przeciwzatarciowe zwane dodatkami EP (wysokie naciski), powodujące zmniejszenie zużycia współpracujących powierzchni wężła ślizgowego oraz zwiększenie odporności na zatarcie przy dużych obciążeniach.
- Dodatki przeciwutleniające (inhibitory utlenienia, antyutleniające), zapobiegające procesom starzenia smaru w wyniku utlenienia. Działają one poprzez rozkład wodorotlenków utworzonych w reakcji tlenu z węglowodorami, albo wolnych rodników nadtlenkowych.
- Dodatki przeciwkorozyjne (inhibitory korozji) chroniące powierzchnie metalowe przed atakiem korozyjnych produktów kwaśnych powstałych w procesie utleniania bazy olejowej. Tworzą one warstwę reakcyjną dodatku z powierzchnią metalu zabezpieczającą przed reakcją produktów kwaśnych z metalem.

- Deaktywatory metali, przeciwdziałające zjawisku przyspieszonego utleniania składników smaru przez katalityczny wpływ zdyspergowanych metali. Tworzą one warstwę adsorpcyjną, która przeciwdziała katalitycznemu wpływowi metalu na utlenianie oleju, a także na korozję powierzchni metalu.
- Dodatki adhezyjne, poprawiające smarowanie i przywieranie smaru do podłoża, nadające właściwą przyczepność dla filmu smarnego.

Dodatkami do smarów plastycznych są też zdyspergowane w oleju bazowym smary stałe, które nazywane są wtedy **napełniaczami**. Najczęściej takimi napełniaczami są grafit, dwusiarczek molibdeny, polichloroetylen (PTFE) i proszki niektórych metali. W literaturze tribologicznej, pojęcie **napełniacz** definiuje się następująco: **do-wolna substancja o zróżnicowanym stężeniu, nierozpuszczalna w plastycznej osnowie i nie zaburzająca** struktury koloidalnej smaru plastycznego [52, 158, 179].

Z analizy literatury dotyczącej dodatków smarnościowych i mechanizmów ich działania wynika, że oddziaływanie większości z nich polega na ich powinowactwie z powierzchnią, tzn. zdolności adsorbowania się na metalowej powierzchni. Obowiązuje to przede wszystkim w przypadku deaktywatorów metali, dodatków antykorozyjnych i dodatków przeciwzużyciowych. Nie tylko obecność dodatku decyduje o właściwościach użytkowych smaru, ale również sposób jego wbudowania w strukturę. Na rysunku 9 przedstawiono porównanie struktury konwencjonalnego smaru litowego z strukturą smaru litowego kompleksowego. Wprowadzenie dodatku EP do cząstki mydła w smarze kompleksowym w sposób pokazany na rysunku 9b istotnie zwiększa obciążenie, przy którym zachodzi zatarcie elementów. Należy również mieć na uwadze, że działanie dodatków w smarze nie zawsze jest wzmacniające. Doświadczenie pokazuje, że są dodatki, które się wzajemnie nie tolerują. Dlatego ich dobór wymaga bardzo starannej analizy teoretycznej i weryfikacji eksperymentalnej.



Rys. 9. Porównanie struktury smarów litowych z dodatkiem EP:
a) smar zwykły, b) smar kompleksowy

Smary plastyczne stanowią zazwyczaj połączenie trzech składników: płynnego (podstawowego), czyli oleju bazowego (70–90%), zagęszczaczy, zwykle mydeł metali (5–30%) oraz dodatków uszlachetniających (0,5–5%). Niektórzy autorzy podają nieco większy ich udział nawet do 10%, np. w pracy [35].

Najkorzystniejszymi cechami użytkowymi smarów plastycznych w porównaniu z olejami są:

- zmniejszone zużycie smarowanych elementów spowodowane pozostawianiem smarów w węzłach tarcia również w czasie gdy maszyna nie pracuje, co zapobiega zjawisku suchego startu,
- mniejsza podatność na wycieki z nieszczelnych węzłów tarcia,
- lepsze uszczelnienie węzłów tarcia przed wilgocią, agresywnymi ośrodkami i zanieczyszczeniami mechanicznymi,
- płynność dopiero po przyłożeniu pewnej siły; stąd lepiej się utrzymują na nie poziomych powierzchniach, nie wyciekają pod wpływem działania siły ciężkości i odśrodkowej,
- lepsze przyleganie do powierzchni tarcia,
- tworzą na współpracujących powierzchniach grubsze warstwy graniczne (od 1,2 do 3,5 razy grubsze niż może tworzyć olej bazowy),
- szerszy zakres stosowania, zwłaszcza przy występowaniu małych prędkości, kiedy przy smarowaniu olejami nie wytworzy się hydrodynamiczne smarowanie,
- istnieje możliwość poprawy efektywności tych smarów przez wprowadzenie napelniaczy w postaci smarów stałych, które zastosowane w olejach najczęściej osadzają się na filtrach.

Mają one również kilka wad, tj:

- nie odprowadzają ciepła z węzła tarcia,
- ich pracy towarzyszy większa strata energii (większe współczynniki tarcia),
- trudniejszy jest proces smarowania oraz mają mniejszą stabilność chemiczną w przypadku smarów z zagęszczaczami mydlanymi,
- nie zapewniają ciągłego usuwania zanieczyszczeń i produktów zużycia z węzła tarcia.

Smary plastyczne są stosowane w tych przypadkach, gdy zastosowanie olejów jest nieuzasadnione względami technicznymi lub ekonomicznymi.

6.2. Klasyfikacja smarów plastycznych

Podziału smarów plastycznych dokonuje się w zasadzie według trzech kryteriów: rodzaju zagęszczacza, konsystencji i przeznaczenia.

Najstarszym i powszechnie stosowanym podziałem smarów plastycznych jest klasyfikacja według rodzaju zastosowanego zagęszczacza. Według tego kryterium wyróżnia się smary:

- mydlane z mydlami prostymi i kompleksowymi,
- zawierające zagęszczacze mieszane,

- węglowodorowe,
- z zagęszczaczami nieorganicznymi,
- z zagęszczaczami polimerowymi.

Ważną cechą eksploatacyjną smarów, szczególnie przydatną przy doborze smarów do centralnych układów smarowniczych jest konsystencja. Można ją określić jako odporność smaru na deformację. Powszechnie stosowany podział smarów plastycznych przez NLGI (*National Lubricating Greas Institute*) oparty jest na ich konsystencji określonej liczbowo jako zakresy ich penetracji po ugniataniu. Według tego podziału, smary plastyczne podzielono na 9 klas zgodnie z tabelą 1. W tabeli tej podano dodatkowo wskazówki ich zastosowań.

Tabela 1. Klasyfikacja smarów plastycznych według ich konsystencji (NLGI)

Klasa konsystencji NLGI (DIN 51 818)	Penetracja wg PN/C-96-04095 (0,1 mm)	Konsystencja	Podstawowe zastosowania
000	440 do 480	plynna	Przekładnie mechaniczne, układy centralnego smarowania
00	395 do 435	półplynna	
0	350 do 390	półplynna	
1	305 do 345	bardzo miękka	Łożyska toczne i ślizgowe układy centralnego smarowania
2	260 do 300	miękka	
3	215 do 255	średnia	Łożyska toczne i ślizgowe
4	170 do 210	gęsta	Inne mechanizmy. Najczęściej jako smar do uszczelnień labiryntowych i armatury
5	125 do 165	bardzo gęsta	
6	od 80 do 120 (penetr. w stanie spoczynku)	twarda	

W klasyfikacji tej smary o konsystencji 000, 00, 0 są to tzw. smary półpłynne, a od klasy 6 są to smary o konsystencji stałej, produkowane niekiedy w postaci brykietów. Większość smarów plastycznych do smarowania łożysk ślizgowych i tocznych jest wytwarzana w klasach konsystencji 1, 2, 3.

Podstawowy, praktyczny podział smarów plastycznych ze względu na ich przeznaczenie wyróżnia następujące grupy:

- smary przeciwcierne, zmniejszające współczynnik tarcia,
- smary konserwacyjne służące do przeciwdziałania korozji,
- smary cierne zwiększające współczynnik tarcia,
- smary przeciwcierno-konserwacyjne,
- smary uszczelniające,
- smary do specjalnych zastosowań.

W przeszłości podejmowane były inne próby klasyfikowania smarów plastycznych ze względu na ich przeznaczenie do określonych warunków pracy. Syntezą tych działań jest klasyfikacja według ISO 6743/9:1987, którą w uproszczeniu przedstawiono w tabeli 2. Klasyfikacja jest obowiązującą dla smarów plastycznych przeznaczonych

do smarowania węzłów ślizgowych maszyn, pojazdów itp. Według tej kwalifikacji symbol smaru jest ośmiocznony. W tabeli 3 przedstawiono budowę symbolu smaru plastycznego według zasad ISO 6743/9:1987.

Tabela 2. Klasyfikacja smarów plastycznych wg ISO 6743/9:1987– Rodzina X

Kolejne elementy symbolu smaru	Znaczenie danego elementu symbolu
x	Ogólny symbol smaru
A–E Symbol 1	Minimalna temperatura stosowania: A (0 °C, B (-20 °C), C (-30 °C), D (-40 °C), E (poniżej -40 °C)
A–G Symbol 2	Maksymalna temperatura stosowania: A (60 °C, B (90 °C), C (120 °C), D (140 °C), E1 (160 °C), F (180 °C), G (>180 °C).
A–I Symbol 3	Zdolność smaru do pracy w obecności wody i ochrony przed korozją wg tabeli 4
A–B Symbol 4	Element opisujący zdolność do przenoszenia obciążeń: A – do zastosowań nie wymagających stosowania dodatków EP, B – do zastosowań wymagających stosowania dodatków EP.
000– 6	Symbol klasy konsystencji NLGI

Tabela 3. Budowa symbolu smaru plastycznego wg ISO 6743/9:1987

Symbol klasyfikacji	Klasa ,środki smarne	Rodzina smaru	Najniższa temperatura pracy	Najwyższa temperatura pracy	Odporność na działanie wody i ochrona przed korozją	Odporność na obciążenia	Konsystencja
ISO-	-L-	-X-	-symbol1-	-symbol 2-	-symbol 3-	-symbol 4	Klasa wg NLGI

Ponieważ w oznaczeniu tym szczególnie rozbudowany jest symbol 3, opisujący kontakt smaru z wodą i stopień ochrony przed korozją, w tabeli 4 przedstawiono zasadę jego budowy.

Tabela 4. Sposób wyznaczania symbolu 3 (w oznaczeniu smaru wg ISO 6743/9:1987)

Warunki środowiska	Ochrona przed korozją	Symbol 3
L	L	A
L	M	B
L	H	C
M	L	D
M	M	E
M	H	F
H	L	G
H	M	H
H	H	I

Litery w tabeli 4 oznaczają:

- warunki środowiska: L – suche, M – wilgotne, H – wmywanie wodą,
- ochrona przed korozją: L – bez ochrony, M – ochrona w obecności wody słodkiej, H – ochrona w obecności wody morskiej.

Klasyfikacja smarów plastycznych według zasady ISO 6743/9:1987, jakkolwiek ma wiele zalet, lecz nie znalazła jeszcze powszechnego zastosowania, głównie ze względu na dość skomplikowaną budowę symbolu kwalifikacyjnego.

6.3. Krótka charakterystyka smarów plastycznych

Ważniejsze właściwości różnych smarów plastycznych z mineralnym olejem bazowym przedstawiono w tabeli 5. Te same cechy tylko dla smarów mających syntetyczny olej bazowy pokazano w tabeli 6. Wskaźnik cenowy informuje ile dany smar jest tańszy lub droższy w stosunku do smaru litowego z mineralnym olejem bazowych i prostym zagęszczaczem.

6.3.1. Smary mydlane

Smary mydlane są to smary w których zagęszczaczami są mydła wyższych kwasów tłuszczowych i kationów metali, takich jak: Li^+ , Ca^+ , Na^+ , Al^+ , a w przypadku smarów kompleksowych mydła kwasów tłuszczowych o długim i krótkim łańcuchu alkilowym.

Smary wapniowe – stanowią najstarszy typ smarów, stosowanych już w starożytnym Egipcie (1400 lat przed narodzeniem Chrystusa). Są one stosowane w zakresie temperatury od -30 do $50-60$ °C. Ograniczenie górnej temperatury stosowalności do $50-60$ °C wynika stąd, że smary te zawierają 1–3% wody (czynnika stabilizującego strukturę), która w wyższej temperaturze odparowuje, a wtedy smar rozkłada się nieodwracalnie na mydło i olej bazowy. Do wytwarzania tych smarów stosuje się dwa rodzaje mydeł wapniowych:

- mydła uwodnione: stearyniany, oleiniany i palmityniany wapnia,
- kompleksowe mydła bezwodne, 12-hydroksystearynian wapnia.

Te ostatnie pozwalają na otrzymywanie smarów o wyższej temperaturze kroplenia: 260 °C zamiast 100 °C, jak w przypadku mydeł uwodnionych. Smary te są stosowane do smarowania łożysk ślizgowych i tocznych, pracujących pod małym obciążeniem, maksymalnie do temperatury 60 °C w przypadku smarów zawierających mydła uwodnione i 140 °C dla smarów zawierających mydła bezwodne. Do grupy smarów wapniowych należą smary, na przykład: Maszynowy 2 i 3, STP, grafitowany, ŁT 12 (dawny ŁT1), CSW 1 i 2.

Kompleksowe smary wapniowe. Smary te ze względu na kompleksowy zagęszczacz mają bardzo wysoką temperaturę kroplenia (ok. 260 °C) oraz dobre właściwości EP. Z tego powodu znajdują one bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle metalurgicznym, cementowniach, fabrykach papieru itp., do smarowania łożysk tocznych i ślizgowych pracujących w ciężkich warunkach, tj. przy dużych obciążeniach, wysokiej temperaturze i kontakcie z wilgocią itp.

Tabela 5. Smary plastyczne z mineralnym olejem bazowym [5]

Zagęszczacz		Temp. kroplenia °C	Zakres temp. stosowania °C		Odporność na wodę	Ochrona przed korozją	EP	Zastosowanie:		Wskaźnik cenowy	Uwagi	
								łożyska toczone	łożysłogowe			
Mydła	proste	wapniowy	80/105	-35	50/60	+++	+	++	-	+	0,8	Dobrze uszczelnia przed wodą
		sodowy	169/180	-30	120	-	++	+	++	++	0,9	Wymywane przez wodę
		litowy	180/200	-40	120/140	+	+	+	+++	++	1,0	Emulgują z wodą
		glinowy	100/120	-30	80/100	++	+++	+	+++	++	2,5–3,0	
	kompleksowe	wapniowy	>260	-30	140 (200)	++	++	++	++	++	0,9–1,2	Utwardzają się w wysokiej temperaturze
		sodowy	>240	-30	130	+	+	+	++	+	3,5	
		litowy	>250	-30	150	++	+	+	+++	++	4–5	Mało poszerzają specjalne zastosowanie
		glinowy	>250	-30	140 (200)	++	+	+	+++	++	2,5–4,0	
		barowy	>220	-30	150	+++	++	+++	+++	++	4–5	Zawiera trujący ciężki metal
	mieszane	Li/Pb	90	0	75	++	++	+++	++	++	1,5	Nie stosować ze względu na Pb
		Ca/Pb	90	0	75	++	++	+	+++	++	1,5	
		Li/Ca	170/180	-30	120/130	++	+	+	+++	++	1,3	„Long life” i odporne na wodę
	Nie mydła	nieorganiczne	bentonit	brak	-25	150/200	++	-	+	++	+	6–10
aerosol (żel)			brak	20	150/180	++	-	-	++	+	5	
organiczne		włókno polimocznikowe	>250	-25	150/200	++	+	+	++	+	6	Wysokoobrotowe łożyska

Skala oceny: +++ bardzo dobra, ++ dobra, + dostateczna, - brak (niedostateczna)

Tabela 6. Smary plastyczne z syntetycznym olejem bazowym [5]

Zagęszczacz	Olej bazowy	Temp. kroplenia °C	Zakres temp. stosowania °C		Odporność na wodę	Ochrona przed korozją	EP	Zastosowanie		Relacja cenowa	Uwagi	
								łożyska toczne	łożyska ślizgowe			
Mydła	litowy	ester	> 190	-40	130	++	+	+	+++	+	5-6	Smar do niskiej temperatury
		polialfaolefin	> 190	-60	140	++	++	+	++	++	0,9	Smar do niskiej temperatury
		olej silikonowy	> 190	-40	120/140	+	+	+	+++	++	1,0	Smar do niskiej i wysokiej temperatury
	kompleks litu	ester	>260	-40	160	+++	+	+	+++	+	6-8	Smar do niskiej temperatury
	kompleks baru	ester	>260	-40	130	++	+++	+++	+++	++	7	Smar do niskiej temperatury
	kompleks baru	polialfaolefin	>250	-60	150	++	+++	+++	+++	++	6	Smar do niskiej temperatury
kompleks sodu	olej silikonowy	>220	-40	200	+	+	-	++	+	20-25	Smar do niskiej i wysokiej temperatury	
Nie mydła	Bentonit	polialfaolefin	brak	-60	180	++	-	+	++	++	10-15	Smar do niskiej temperatury
	Bentonit aerosol (żel)	ester	Brak	-40	180	++	-	+	++	+	10-12	Smar do niskiej temperatury
		olej silikonowy	brak	-40	200	++	-	-	++	+	30-40	Smar do niskiej i wysokiej temperatury
	włókno polimocznikowe	olej silikonowy	>250	-40	200	+++	+	-	++	+	35-40	Smar do wysokiej temperatury
		polifenyleter	>250	>0	220	+++	+	+	++	+	100	Smar do wysokiej temperatury
	PTFE	olej silikonowy	brak	-40	250	+++	+	-	++	+	800	Smar do wysokiej temperatury
PTFE	olej	brak	-60	250	+++	+	+++	+++	++	800	Smar do niskiej i wysokiej temperatury	
FEP	alkoksyfluorowy	brak	-60	220	+++	+	+++	+++	++	800		

Skala oceny: +++ bardzo dobra, ++ dobra, + dostateczna, - brak (niedostateczna)

Smary sodowe – z uwagi na to, że są zagęszczane mydłami o charakterze zasadowym, odznaczają się dobrymi właściwościami przeciwutleniającymi i przeciwkorozyjnymi.

Smary na bazie mydeł sodowych są produkowane w niewielkich ilościach, ponieważ nie są one odporne na działanie wody i mogą być stosowane wyłącznie do smarowania węzłów tarcia niemających kontaktu z wodą. Stosowane są dwa rodzaje mydeł sodowych: oleinian i stearynian sodu. Smary tego typu są przeznaczone do smarowania łożysk ślizgowych, tocznych i połączeń przegubowych w temperaturze do 120 °C.

Kompleksowe smary sodowe. Zagęszczaczem w kompleksowych smarach sodowych jest tereftalaminian sodu, otrzymywany w wyniku reakcji wodorotlenku sodowego z estrem metylowym kwasu *N*-oktadecylotereftalaminowego. Dzięki bardzo wysokiej temperaturze kroplenia i całkowitemu braku rozpuszczalności w wodzie, smary te znajdują bardzo powszechne zastosowanie, na przykład w łożyskach ślizgowych i tocznych, elementach pracujących w wysokiej temperaturze (piece), elementach mających kontakt z parą wodną. Wyróżniają się wszechstronnością zastosowania, umożliwiającą smarowanie wielu urządzeń.

Smary litowe – łączą one zalety smarów wapniowych i sodowo-potasowych. Stanowią one dominującą grupę smarów na światowym rynku – prawie 65% ich całej produkcji. Produkowane na bazie olejów mineralnych mogą być stosowane w zakresie temperatury od -40 do 120/140 °C. Są one też wytwarzane na bazie olejów syntetycznych, np. oleju polialfaolefinowego i wtedy mogą być stosowane w większym zakresie temperatury (od -60 °C do 140 °C). Do ich produkcji używane są dwa zagęszczacze: 12-hydroksystearynian litu oraz stearynian litu. Ze względu na wysoką ich jakość i szeroki zakres stosowalności zaliczane są do tzw. smarów wielofunkcyjnych. Do tej grupy należą smary na bazie stearynianu litu serii ŁT 4, wytwarzane w 3 klasach konsystencji (ŁT 41, ŁT 42 i ŁT 43). Smary wytwarzane na bazie 12-hydroksystearynianu litu w stosunku do zagęszczonych stearynianem litu wyróżniają się: znacznie większą stabilnością mechaniczną, szerszym zakresem temperatury stosowalności, zwiększonymi właściwościami przeciwzużyciowymi, a przede wszystkim zwiększoną wytrzymałością filmu smarnego. Są one w stopniu dostatecznym odporne na utlenianie i korozję. Przedstawicielami z grupy smarów 12-hydroksystearynianowych są: smar ŁT 4S, wytwarzany w dwóch klasach konsystencji (ŁT 4S2 i ŁT 4S3), smary 1S, EP, EPX, EPS oraz Molitem 25. Smary te znajdują bardzo szerokie zastosowanie w różnych węzłach trących, tj. łożyskach tocznych i ślizgowych, w przegubach i innych obciążonych elementach zarówno w środkach transportu, jak i urządzeniach przemysłowych. Podane oznaczenia literowe i cyfrowe smarów plastycznych dotyczą smarów polskich.

Kompleksowe smary litowe. Zawarte w tych smarach kompleksowe mydła litowe umożliwiają podwyższenie temperatury ich użytkowania w stosunku do zwykłych smarów litowych, z jednoczesnym zachowaniem innych korzystnych właściwości. Temperatura kroplenia dla tego typu smarów jest > 250 °C, zamiast 190 °C, jak w przypadku zwykłych smarów litowych. Wykazują one większą stabilność termiczną i mechaniczną, większą odporność na działanie wody. Mają one, podobnie jak zwykłe smary litowe, bardzo szerokie zastosowanie. Są stosowane do smarowania węzłów

ślizgowych w pojazdach samochodowych i w różnych maszynach i urządzeniach przemysłowych.

6.3.2. Smary z zagęszczaczami mieszanymi

Smary plastyczne zawierające zagęszczacze (mydła) mieszane, stosuje się w celu połączenia cech pozytywnych dla poszczególnych rodzajów zagęszczaczy.

Podstawowe smary z zagęszczaczami mieszanymi spotykane na rynku zawierają następujące rodzaje zagęszczaczy:

- mydła litowe/mydła wapniowe,
- poliuretany/mydła wapniowe,
- kompleksy glinowe/bentonity,
- tereftalaminian sodu/bentonity.

Należy mieć na uwadze, że każda substancja żelująca ma typowe dla siebie właściwości wyróżniające. Niestety nie wystarczy wymieszać różne rodzaje zagęszczaczy, aby uzyskać smar łączący najlepsze właściwości poszczególnych składników. Podobnie jak w przypadku olejów bazowych, nie wszystkie zagęszczacze mogą być ze sobą mieszane.

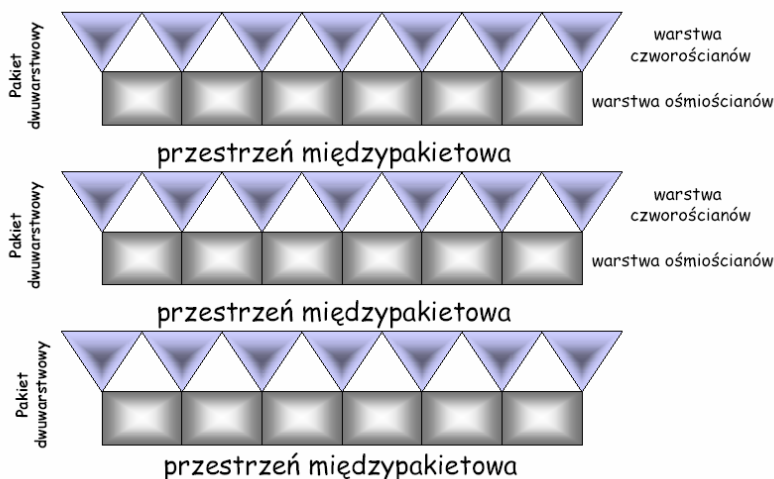
6.3.3. Smary węglowodorowe

Do tej grupy należą smary z zagęszczaczami w postaci stałych węglowodorów, jak np. parafina, cerezyna czy petrolatum. Często spotykanymi zagęszczaczami węglowodorowymi są stałe woski mikrokryształiczne. One to tworzą jednolitą siatkę przestrzenną, która utrzymuje olej bazowy. Smary te charakteryzują się dobrą odpornością na działanie wody i dobrymi właściwościami ochronnymi. Ich wadą jest stosunkowo niska temperatura kroplenia. Przykładem smaru z tej grupy może być wazelina.

6.3.4. Smary z zagęszczaczami nieorganicznymi

Grupę tych smarów tworzą smary zagęszczane bentonitami, żelem krzemionkowym i innymi specjalnie obrobionymi minerałami.

Smary bentonitowe – smary, w których zagęszczaczem są krzemiany warstwowe, jak np. modyfikowany bentonit. Bentonity są to minerały o konsystencji miękkiej i tłustej w dotyku. Wykazują one właściwość tworzenia w obecności niektórych substancji o charakterze polarnym (aceton), plastycznego i trwałego żelu. Bentonit to bardzo czysty tlenek glinu, otrzymywany z minerału ilastego o nazwie montmorylonit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$). Duże pokłady tego minerału występują w pobliżu miejscowości Fort Benton w stanie Montana (USA), stąd nazwa „bentonit”. W Polsce jest bentonit wydobywany jako skała płonna w okolicach Chmielnika (woj. Świętokrzyskie). Ze względu na duże jego wymieszanie z innymi minerałami nie może być stosowany dla zagęszczania smarów plastycznych. Z chemicznego punktu widzenia jest to glino-krzemohydrosilikat. Jego sieć krystaliczna składa się z trzech równoległych warstw tworzących pakiety (rys. 10).



Rys. 10. Schemat budowy montmorylonitu

W przestrzenie międzypakietowe mogą bez trudności wchodzić cząsteczki wody. Adsorbująca się woda rozciąga pakiety. Zaletą smarów z tym zagęszczaczem jest uszczelnianie węzła ślizgowego w środowisku wilgotnym. Smary bentonitowe charakteryzują się również odpornością na wysoką temperaturę. Dlatego smary zawierające jako zagęszczacze bentonit stosuje się do smarowania urządzeń wtedy, gdy zbyt wysoka temperatura pracy uniemożliwia zastosowanie smarów klasycznych (np. smarów litowych). Dlatego są one powszechnie stosowane w hutnictwie. Przedstawicielami tej grupy są smary: Bentor 2 oraz Bentomos 23 i 225. Główną wadą smarów bentonitowych jest kolizyjność z innymi smarami plastycznymi.

Smary krzemionkowe – smary, do których wytwarzania jest używana jako zagęszczacz hydrofobizowana krzemionka w specjalnych procesach uodporniana na działanie wody. Dlatego ich zaletą jest bardzo duża odporność na wysoką temperaturę. Są one nietopliwe i z tego względu mogą być stosowane w wysokiej temperaturze bez wyciekania z smarowanego węzła ślizgowego. Są one stosowane przede wszystkim w wysokiej temperaturze 160–180 °C, w środowisku wodnym. Smary krzemionkowe są zaliczane do smarów wielofunkcyjnych i są znacznie lepsze pod względem odporności termicznej, utleniającej oraz oddziaływania chemicznego niż odpowiednie smary mydlane.

6.3.5. Smary z zagęszczaczami polimerowymi

Polimery i organiczne związki wielkocząsteczkowe są efektywnymi zagęszczaczami stosowanymi do produkcji specjalnych smarów plastycznych. Do tego typu związków należą poliuretany (pochodne mocznika), sole kwasu tereftalowego, specjalnie preparowana celuloza i skrobia. Wśród nich najszersze zastosowanie znalazły smary poliuretanowe.

Smary poliuretanowe

Poliuretany jest to obszerna grupa tworzyw sztucznych o zróżnicowanych właściwościach. Produktami wyjściowymi do ich produkcji są przeważnie glikole, poliestry, polietera z grupami wodorotlenowymi w cząsteczce oraz dwuizocyjaniany. W zależności od budowy cząsteczki polimeru, warunków syntezy, stosowanych katalizatorów itp., można otrzymywać poliuretany o różnych właściwościach chemicznych i fizykochemicznych. Niektóre rodzaje poliuretanów mają bardzo dobre właściwości zagęszczające. Smary poliuretanowe wykazują bardzo dużą odporność na utlenianie. Ich zagęszczacze nie zawierają mydeł czy innych związków mających metale, które w większości są inicjatorami utleniania. Smary te wykazują:

- dużą odporność na środowisko wodne,
- dobre właściwości ochronne przed korozją
- wyjątkowo dużą stabilność chemiczną i mechaniczną, co umożliwia stosowanie ich, gdy jest wymagane jednokrotne posmarowanie na cały okres eksploatacji węzła ślizgowego (smarowanie bezobsługowe).

Smary poliuretanowe, podobnie jak bentonitowe, nie mogą być mieszane z innymi smarami plastycznymi. Znajdują one zastosowanie zwłaszcza jako bardzo trwałe smary uniwersalne do smarowania łożysk kulkowych, które wymagają smarowania jednorazowego, na przykład: silników elektrycznych, wentylatorów, suszarek, taśmociągów itp. Z powodzeniem nadają się do smarowania łożysk szybkoobrotowych.

7. Smary stałe

7.1. Definicja i podział smarów stałych

Rozwój techniki związanej głównie z energetyką jądrową, przemysłem chemicznym i lotami kosmicznymi, wykazał, że konwencjonalne smary plastyczne i płynne stosowane do smarowania węzłów ślizgowych maszyn i mechanizmów działających w tych nowych warunkach eksploatacyjnych nie zapewniają im wymaganej efektywności lub też nie mogą być użyte np. w próżni czy w zwiększonej radiacji. Idea wykorzystania ciał stałych do pełnienia funkcji smaru w tych specyficznych warunkach pracy zrodziła się z analizy istniejącej wiedzy o ich budowie krystalicznej i fizykochemicznym oddziaływaniu metalu z ośrodkiem gazowym w strefie tarcia. **Smarem stałym**, określanym niekiedy np. [109, 137] **stałym środkiem smarującym nazywamy ciała stałe o małych oporach tarcia wewnętrznego i zewnętrznego**. W literaturze tribologicznej spotyka się różne klasyfikacje smarów stałych, np. Campbell [28] wyróżnia następujące typy smarów stałych:

- warstwowe (grafit, dwusiarczek molibdenu, azotek boru),
- związki organiczne (mydła, woski, i tłuszcze),
- chemicznie aktywne pokrycia (siarczkowe, fosforanowe, chlorkowe, tlenkowe itp.),
- miękkie metale (ind, ołów, cyna, cynk miedź, bar),
- warstewki polimerowe,
- różne plastyczne materiały.

Większość badaczy rosyjskich [83] smary stałe dzieli na:

- związki nieorganiczne (MoS_2 , grafit, Na_2MoO_4),
- związki organiczne (policzterofluoroetylen (PTFE)),
- metale (złoto, srebro, ołów, ind, bar),
- kompozycje (WB–Ag–Ni, Mo– MoS_2 , Ag–PTFE– WSe_2).

Autor [109] stałe środki smarne dzieli na dwie grupy:

- Substancje o małej spójności wewnętrznej, np. mydła, woski, stałe tłuszcze roślinne i zwierzęce, miękkie polimery oraz miękkie metale (ind, cyna, ołów).
- Substancje o spójności anizotropowej, tj. o budowie warstwowej, np. grafit, dwusiarczek molibdenu (MoS_2), dwusiarczek wolframu (WS_2), niektóre tlenki, wodorotlenki, halogenki, azotki i siarczany.

Precyzyjniejszego podziału stałych środków smarujących dokonał Płaza [137], który dzieli je na:

1. 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).

2. Związki metali o małej twardości bez struktury warstwowej:

- siarczki (PbS , CdS),
- tlenki (PbO , MoO_3 , WO_3 , Sb_2O_3),
- molibdenian ołowiu,
- jodek srebra.

3. 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.

4. Organiczne ciała stałe:

- policzterofluoroetylen (PTFE),
- kopolimery etylenowo-propylenowe zawierające fluor,
- „fluorek grafitu” $(\text{CF}_x)_n$.

Głównymi celami stosowania smarów stałych jest rozszerzenie obszaru parametrów wymuszeń (nacisku, prędkości poślizgu, temperatury) zapewniających węzłowi ślizgowemu pracę przy tarciu normalnym, z równoczesną minimalizacją występujących sił tarcia i zużycia.

Zaletami smarów stałych są ich duża odporność na działanie wysokiej temperatury oraz chemicznie aktywnych środowisk. Mają one zwykle mały ciężar, nie wymagają skomplikowanych uszczelnień, jak również systemów do ich cyrkulacji w smarowanych węzłach. Ważną zaletą tych smarów jest również to, że nie powodują one zanieczyszczenia części mechanizmów będących w bezpośrednim sąsiedztwie z nimi. Wadą tych smarów jest brak zdolności odprowadzenia ciepła z węzła tarcia, większy współczynnik tarcia niż przy smarowaniu hydrodynamicznym oraz ograniczona trwałość w przypadku, gdy są stosowane jako powłoki. Również gdy są stosowane jako dodatki do olejów smarowych, wówczas przy nieodpowiedniej ich granulacji mogą sedymentować na ściankach przewodów doprowadzających i powodować ich obliterację. W przypadku małych przekrojów przewodów może z czasem nawet nastąpić całkowite ich zaślepienie.

Smary te w początkowym okresie ich rozwoju były stosowane tam, gdzie nie można było smarować zwykłymi olejami i smarami plastycznymi. Z czasem zaczęto je stosować również jako dodatki do olejów i smarów plastycznych w celu zwiększenia ich efektywności smarowania [18, 36, 37, 85, 89, 90, 98, 100, 116, 174]. Jak potwier-

dzają badania, odpowiedni sposób ich doboru pod względem jakościowym i ilościowym jest bardzo perspektywicznym kierunkiem polepszenia przeciwciernych i przeciwzużyciowych właściwości smarów plastycznych. Dodanie na przykład do litowego smaru plastycznego 1S kilku procent PTFE i miedzi zwiększa podczas testów na aparacie czterokulowym wskaźnik obciążenia zespawania z wartości 160 daN dla smaru 1S, do wartości 650 daN dla zrobionej modyfikacji. Równocześnie zużycie zmniejszyło się odpowiednio z wartości ok. 2,5 mm do ok. 0,95 mm (patrz p. 9.2).

Smary stałe są stosowane w bardzo szerokim zakresie temperatury, od -200 do 2000 °C, w wysokiej próżni i wysokich ciśnieniach, w urządzeniach nuklearnych, przy bardzo dużych obciążeniach i w środowisku chemicznie aktywnym. Skuteczność działania smarów stałych w zmniejszaniu tarcia i zużycia uzależniona jest bardzo silnie od ich siły adhezji do powierzchni tarcia oraz adsorpcji tlenu i wody z powietrza i reakcji z powierzchnią tarcia. Ich efektywność jest zatem oceniana zdolnością do tworzenia na powierzchni tarcia warstw granicznych charakteryzujących się małym tarcieniem i dużą odpornością na zużycie, które będą zapewniały współpracującym powierzchniom istnienie metastabilnego stanu tarcia w szerokim obszarze parametrów wymuszeń, tj. nacisku i prędkości poślizgu. Spośród szerokiego asortymentu smarów stałych najczęściej stosuje się grafit, dwusiarczek molibdenu i policzterofluoroetylen (PTFE) – ich udział wynosi ok. 75% ogólnej ich ilości [137]. Powszechne ich zastosowanie w technice smarowniczej wynika przede wszystkim z ich własności fizykochemicznych i właściwości tribologicznych oraz dostępności na rynku.

W opracowaniu tym omówiono tylko te trzy najczęściej stosowane smary, tj. grafit, MoS_2 , PTFE oraz miedź, która wykazuje zdolność platerowania współpracujących powierzchni i dodana łącznie z PTFE do smaru plastycznego wykazuje specyficzne współdziałanie nazywane synergią (synergizmem) (patrz. p. 9.1) .

7.2. Formy stosowania smarów stałych

W technice smarowniczej smary stałe zwykle stosuje się w następujących postaciach:

- czystej jako proszek,
- cienkich powłok smarowych,
- past montażowych,
- dodatku przeciwciernego (napelniaczy) do smarów płynnych i plastycznych,
- dodatku przeciwciernego do materiałów konstrukcyjnych współpracujących tarciowo.

Bezpośrednie pokrywanie powierzchni tarcia proszkami smarów stałych stosuje się coraz rzadziej. Przyczyną tego jest nieekonomiczność procesu, głównie ze względu na straty wynikające z rozsypywania się proszku podczas mechanicznego wcierania go w smarowane powierzchnie. Pierwszy w tej postaci był наносzony grafit na powierzchnie ślizgowe. Stosowanie ich w tej formie jest ekonomiczne tylko tam, gdzie

proces odbywa się w zamkniętym pojemniku zapobiegającym stratom na skutek rozpylania, np. bębnowanie małych elementów metalowych, jak kulki i rolki w łożyskach tocznych. Dlatego też korzystniej jest używać proszków tych smarów w połączeniu z odpowiednimi materiałami wiążącymi – najczęściej żywicami fenolowymi, epoksydowymi i polimerowymi. W zależności od rodzaju materiału wiążącego rozróżnia się powłoki smarowe z osnową polimerową i ceramiczną. Zastosowanie ceramiki jako materiału wiążącego zapewnia powłoce smarowej większą odporność termiczną. Mieszanka taka (proszku smaru i lepiszcza), odpowiednio naniesiona na powierzchnię tarcia, tworzy ściśle przylegającą do niej powłokę smarową. Procentowa zawartość smaru stałego w powłoce jest czynnikiem determinującym jej trwałość. Powłoki z tych smarów są bardzo cienkie (ok. 15 μm) [126]. Eksperymentalnie wykazano, że powłoki z MoS_2 i grafitu przy właściwym dobraniu ich grubości, rodzaju materiału wiążącego oraz chropowatości i twardości powierzchni ślizgowych wykazują bardzo dobre charakterystyki tribologiczne [17, 67, 148]. Jednak stosowanie tych smarów w postaci powłok lub czystego proszku na szerszą skalę w technice smarowniczej jest ograniczone, głównie ze względu na brak możliwości samoczynnej ich regeneracji w czasie pracy wężła ślizgowego.

Preparatami umożliwiającymi częściowo tę regenerację, jak również zastępującymi niedogodne w użyciu proszki, są pasty. Stanowią one wysokoprocentowe kompozycje smaru stałego z nośnikiem płynnym lub plastycznym. Producenci środków smarnych oferują użytkownikom bardzo szeroki asortyment różnych past, głównie na bazie MoS_2 . Przykładem może być pasta molibdenową Molipas 60 N. Zawiera ona dwusiarczek molibdenu w ilości ok. 60%, olej mineralny głębokorafinowany, dodatki zagęszczające, przeciwkorozyjne oraz poprawiające przyczepność do powierzchni metalu. Stosuje się ją jako pastę montażową w temperaturze do 450 °C, a w warunkach, w których dostęp powietrza lub tlenu jest ograniczony, w temperaturze do 600 °C. Jest zalecana do zabezpieczania przed zakleszczaniem się (zapieczeniem, zatarciem itp.) takich elementów jak: łożysk, tulei, czopów, sworzni, połączeń gwintowych, połączeń klinowych, wieloklinów przesuwnych, uszczelek, pierścieni uszczelniających itp.. Ze względu na duże stężenie cząstek smaru stałego, pasty charakteryzują się dużą konsystencją. Z tego też względu są stosowane tylko tam, gdzie jest wystarczające i możliwe okresowe doprowadzanie ich na powierzchnie ślizgowe. Najczęściej stosuje się je podczas prac montażowych, gdyż zapobiegają zapiekaniu się powierzchni i tym samym ułatwiają ich demontaż.

W nowoczesnej technice smarowniczej smary stałe są używane głównie jako niskoprocentowe dodatki do smarów plastycznych i olejów, są nazywane wtedy **napełniaczami**. Stosowanie tych napełniaczy daje korzyści nie tylko wskutek zwiększenia trwałości smarowanych elementów, lecz również dzięki przedłużeniu zdolności smarnej samego nośnika. Wynika to z tego, że smar stały, wypełniając nierówności powierzchni tarcia zwiększa rzeczywistą powierzchnię styku, zmniejszając tym samym naciski jednostkowe, co skutkuje obniżeniem temperatury w strefie styku. Wtedy smar

plastyczny lub olej będący nośnikiem cząstek użytego smaru może dłużej pełnić funkcje smarne. Ponadto, w momencie zniszczenia utworzonej z nośnika na powierzchni styku warstwy granicznej, funkcje smaru przejmuje smar stały i węzeł ślizgowy może nadal poprawnie pracować. Model smarowania stalowych węzłów ślizgowych pracujących przy tarcu mieszanym, tak zmodyfikowanymi smarami plastycznymi opisano w p. 11.

Czynnikiem ograniczającym stosowanie smarów stałych jako dodatków do oleju jest wytrącanie się cząstek tych smarów w czasie ich eksploatacji. Zjawisko to jest szczególnie niebezpieczne podczas smarowania obiegowego, gdyż powoduje obliterację przewodów doprowadzających smar, tj. zmniejszanie ich czynnego przekroju (prześwitu). Trudności te nie występują podczas stosowania ich jako napełniaczy do smarów plastycznych.

Można stwierdzić, że z wymienionych form stosowania smarów stałych, największą efektywność smarowania w silnie obciążonych stalowych węzłach ślizgowych, działających przy tarcu mieszanym, rokuje dyspergowanie tych smarów w smarach plastycznych, tj. pełnienie funkcji napełniacza.

7.3. Teorie smarowania smarami stałymi

W kolejnych etapach rozwoju nauki o smarach stałych powstawały różne teorie i hipotezy wyjaśniające mechanizm ich smarowania. Teorie te można podzielić na trzy grupy:

1. Strukturalne.
2. Adsorpcyjne.
3. Strukturalno-chemiczne.

Pierwszą teorię strukturalną podał Bragg w roku 1948 [116]. Opiera się ona na stwierdzeniu, że stosunkowo duże odległości pomiędzy warstwami atomów (np. węgla w graficie lub siarki w MoS_2) są przyczyną istnienia między nimi słabych wiązań, które umożliwiają łatwy poślizg w kryształach pod wpływem obciążenia zewnętrznego. W myśl tej teorii ze wzrostem odległości pomiędzy warstwami atomów zmniejsza się wytrzymałość wiązań, a zatem i współczynnik tarcia powinien się zmniejszać. Wyniki badań współczynnika tarcia grafitu i MoS_2 , przeprowadzone w identycznych warunkach potwierdziły w zasadzie teorię Bragga. W miarę jednak rozwoju badań nad smarami stałymi nie można było wyjaśnić za pomocą tej teorii na przykład odmiennego zachowania się grafitu w środowisku wodnym i bez jej obecności.

Do grupy teorii strukturalnych należy teoria dyslokacji Franka. Zakłada ona, że przyczyną występowania słabych wiązań w graficie jest istnienie cząstek z nieuporządkowanym rozmieszczeniem atomów. Jenkins i Holm [17], posługując się metodą dyfrakcji elektronowej wykazali, że podczas tarcia kryształy grafitu przemieszczają się wzdłuż głównych płaszczyzn spójności. Wiedzę o smarującym działaniu grafitu poszerza tzw. teoria sorpcji, która tłumaczy mechanizm smarowania tym smarem w różnych

środowiskach. Oparta jest ona na hipotezie Holmesa, którą rozwinął Sawage [116]. Rozpatrując kryształ grafitu wyodrębnił w nim trzy elementy różniące się aktywnością, tj. narożniki, krawędzie i płaszczyzny. Założył, że każdy narożny atom węgla w siatce grafitu jest związany tylko z jednym atomem węgla, podczas gdy atom będący wewnątrz krystalicznej siatki z trzema innymi atomami węgla. Różnicę właściwości smarnych grafitu w obecności tlenu, pary wodnej i suchego azotu teoria sorpcji tłumaczy następująco: tlen powoduje wypełnienie się na drodze chemisorpcji swobodnych wartościowości narożnych atomów węgla. Atomy węgla leżące natomiast w płaszczyznach spójności jako bardziej nasycone są zdolne tylko do fizycznej adsorpcji pary wodnej i innych kondensujących się par. Chemisorpcja i adsorpcja obniżają energię powierzchniową atomów węgla w kryształach, a zatem ułatwiają poślizg w płaszczyznach spójności. Brak właściwości smarnych grafitu w atmosferze suchego azotu teoria sorpcji tłumaczy tym, że azot nie może być adsorbowany fizycznie ani chemicznie.

Braitwaite [16, 17] wysunął hipotezę, że istotny wpływ na właściwości smarne grafitu wywiera zjawisko adhezji pomiędzy grafitem a powierzchnią trącą metalu. Dla potwierdzenia swej hipotezy przeprowadził on badania, w których sztucznie powiększał adhezję między grafitem a ślizgającymi się powierzchniami przez użycie odpowiedniej żywicy wiążącej kryształy grafitu. Okazało się wówczas, że skojarzenie pracowało przy niskim współczynniku tarcia też w temperaturze powyżej 100 °C, tj. w warunkach, gdy nastąpiła całkowita desorpcja molekuł wody. Na tej podstawie stwierdził, że grafit wykazuje dobre własności smarne wówczas, gdy siły wiązań między płytkami grafitu są mniejsze od siły adhezji pomiędzy grafitem a ślizgającymi się powierzchniami. Według teorii adsorpcyjnej budowa strukturalna smarów stałych jest mniej ważnym czynnikiem w mechanizmie ich smarowania niż zdolność tworzenia warstewki adhezyjnej na ślizgających się powierzchniach. Wymieniona teoria ma jednak ograniczony zasięg stosowalności, gdyż nie wyjaśnia ona polepszenia właściwości niektórych smarów stałych w podwyższonej temperaturze, w której jak wiadomo adhezja maleje. Nie wyjaśnia ona również na przykład przyczyny polepszenia właściwości smarnych MoS_2 w próżni.

Przykładem poszukiwań uniwersalnej teorii smarowania smarami stałymi jest strukturalno-chemiczna teoria opracowana przez Majorovą [115, 116]. W myśl tej teorii mechanizm smarowania smarami stałymi jest różny i zależy od warunków pracy węzła ślizgowego. W lekkich i średnich warunkach pracy (średnia prędkość poślizgu i nacisku oraz nieznaczny wpływ temperatury), gdy współpracujące powierzchnie są oddzielone mechanicznie przez smar stały, najistotniejszy wpływ na mechanizm smarowania ma adhezja oraz typ, kształt i wymiary siatki krystalicznej. Autorka proponuje wprowadzenie tzw. parametru krystalochemicznego H , za pomocą którego można będzie oceniać właściwości smarów stałych o różnej strukturze, pod kątem ich przydatności do smarowania węzłów ślizgowych, pracujących przy małym i średnim natężeniu pracy. Dla substancji z molekularną, warstwową lub mieszaną strukturą parametr H określa się z wzoru $H = c/a$, gdzie: c jest największym i a najmniejszym wymiarem siatki

elementarnej mierzonej w Å. Twierdzi się, że im wartość H jest większa, tym mniejszy powinien być współczynnik tarcia w skojarzonych powierzchniach pracujących w lekkich i średnich warunkach. Zgodnie z tą teorią, w ciężkich warunkach pracy (duży nacisk, wysoka temperatura, mała prędkość poślizgu), gdy adsorpcyjnie zmodyfikowane warstwy graniczne są już nieefektywne, wówczas najistotniejszy wpływ na mechanizm działania smarującego wywierają procesy chemiczne i dyfuzji pomiędzy smarem a powierzchnią smarową. Powstałe w wyniku tych procesów na współpracujących powierzchniach, chemicznie zmodyfikowane warstwy graniczne tlenków lub innych związków chemicznych powinny wykazywać dobre właściwości smarne. Aby potwierdzić teorię, przebadano około 90 substancji różniących się budową siatki krystalicznej. Autorka twierdzi, że otrzymane wyniki eksperymentu potwierdziły prawdziwość teorii strukturalno-chemicznej. Trudno jest jednak z nią całkowicie się zgodzić, gdyż podana teoria nadal nie tłumaczy wielu zjawisk związanych z procesami smarowania smarami stałymi, np. przyczynę anomalii właściwości smarnych grafitu i MoS_2 w różnych środowiskach.

Przytoczone prace nie wyczerpują istniejącego ich dużego zbioru. Pokazują one tylko jak problematyka mechanizmu smarowania smarami stałymi jest obszerna i skomplikowana. Należy podkreślić, że aktualny stan wiedzy na temat smarowania smarami stałymi nie pozwala zbudować ogólnej teorii smarowania tymi substancjami.

7.4. Grafit i dwusiarczek molibdenu

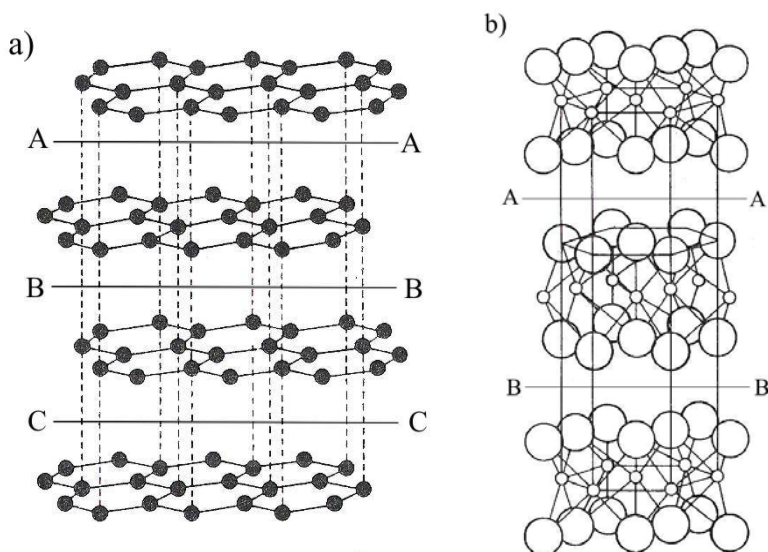
Do najwcześniej poznanych i najbardziej popularnych smarów stałych należą: grafit i dwusiarczek molibdenu. Ważniejsze własności tych smarów podano w tabeli 7. Dodatkowo, zamieszczono również dane dla policzterofluoroetyleny (PTFE), mającym bardzo szerokie perspektywy zastosowania.

Tabela 7. Ważniejsze własności grafitu, dwusiarczku molibdenu i policzterofluoroetyleny

Ważniejsze własności	Grafit	MoS_2	PTFE
Gęstość w 20 °C, g/cm ³	1,4÷2,4	4,8÷4,9	2,1÷2,3
Twardość Mossa	1–2	1–2	–
Ciężar cząsteczkowy	12,01	160,7	70000–250000
Współczynnik tarcia	0,08–0,10	0,03–0,06	0,04–0,09
Temperatura utleniania w powietrzu, °C	450	360	–
Maksymalna temperatura stosowania, (bez dostępu tlenu) °C	550	420	260
Najniższa temperatura stosowania, °C	–20	–180	–250

Grafit jest jedną ze stabilnych odmian alotropowych węgla. Otrzymywany jest on ze złóż naturalnych lub na drodze syntezy chemicznej. Jest rzeczą interesującą, że wśród kilku tysięcy rentgenogramów struktury grafitu nie znaleziono choćby dwu identycznych [17]. Fakt ten czyni go na tyle ciekawym, jak i złożonym obiektem ba-

dań. Grafit jest substancją krystaliczną o strukturze płytkowej (rys. 11a). Atomy węgla w poszczególnych warstwach ułożone są w kształcie równobocznych sześciokątów. Liczba atomów węgla w komórce elementarnej grafitu wynosi $z = 4$, a stopień wypełnienia przestrzeni – 16,9%. Grafit jest przykładem struktury heterodesmicznej, tzn. takiej w której występują wiązania różnego typu. Istnienie silnych wiązań kowalencyjnych pomiędzy atomami węgla w warstwach oraz słabych – metalicznych pomiędzy warstwami, ułatwia poślizg w płaszczyznach spójności grafitu (na rys. 11a, AA, BB, CC – ślady płaszczyzn poślizgu).

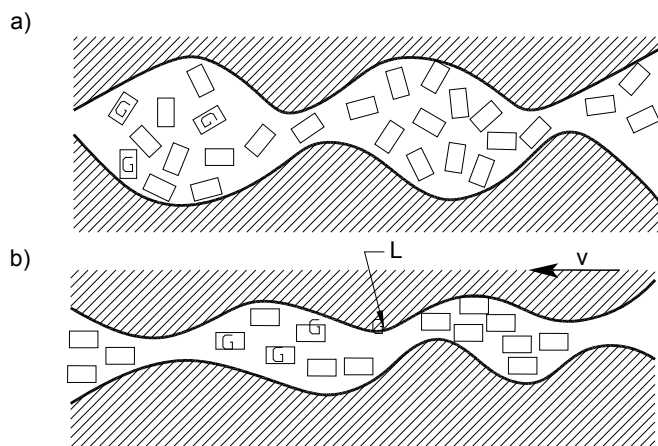


Rys. 11. Struktura: a) grafitu, b) dwusiarczku molibdenu

Grafit cechuje zdolność adsorbowania się na trących powierzchniach i tworzenia wytrzymałej warstewki zorientowanej w kierunku ruchu. Mechanizm smarowego działania grafitu jest wyjaśniany dwoma teoriami, tj. strukturalną i teorią sorpcji. Zgodnie z teorią strukturalną, występowanie dużych odległości pomiędzy warstwami węgla jest przyczyną słabego oddziaływania międzyatomowego (małe siły van der Waalsa). Wskutek tego ułatwione jest wzajemne przemieszczanie się tych warstewek w kryształach po płaszczyznach poślizgu. Według drugiej teorii grafit wykazuje dobre właściwości smarne dzięki adsorpcji wody. Zaadsorbowane cząsteczki wody na głównych płaszczyznach poślizgu zmniejszają adhezję pomiędzy nimi i tym samym zmniejszają współczynnik tarcia podczas ich przesuwania. Warunkiem wysokiej efektywności przy smarowaniu grafitem jest zatem:

- zapewnienie silniejszych wiązań pomiędzy grafitem a trącymi się powierzchniami od wiązań między warstwami grafitu,
- zmniejszenie sił adhezji między płaszczyznami poślizgu w kryształach grafitu.

Na rysunku 12 przedstawiono schematycznie mechanizm smarowania grafitem koloidalnym dwóch powierzchni ślizgowych, gdy jest on zdyspergowany w ośrodku ciekłym lub tworzy powłokę. W stanie spoczynku, sześcianiki grafitu (oznaczone literą G) mają nieuporządkowaną orientację. Obciążenie tych powierzchni siłą F , a następnie wprowadzenie ich we względny ruch powoduje ich orientację zgodną z kierunkiem ruchu.



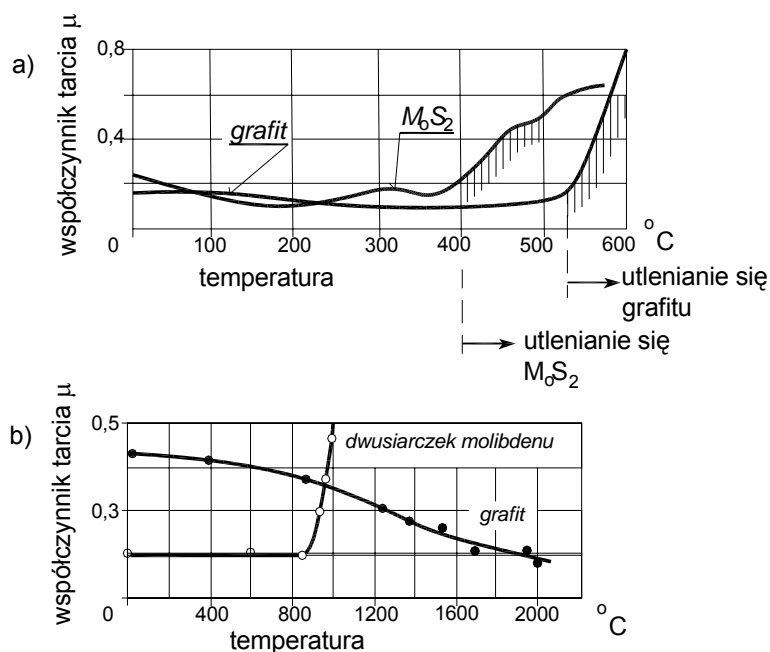
Rys. 12. Schemat tarcia metalowych powierzchni, rozdzielonych sześcianikami dyspersyjnego grafitu: a) w spoczynku, b) w ruchu [83]

Do celów smarowniczych używa się najczęściej grafitu w rozdrobnieniu koloidalnym, tj. o wymiarze cząstek wynoszącym od 1 do 500 nm. W Polsce nie wytwarza się grafitu koloidalnego. Dostępny na rynku smar plastyczny o nazwie handlowej „smar grafitowany” zawiera 10% gruboziarnistego grafitu i może jedynie służyć do smarowania otwartych przekładni łańcuchowych, matryc kuźniczych, rozjazdów szynowych itp. Należy mieć na uwadze, że smarowanie suspensjami grafitu matryc kuźniczych powoduje bardzo duże zadymienie i zabrudzenie otoczenia oraz obsługi.

Strukturę płytkową podobną do struktury grafitu ma również dwusiarczek molibdenu. Składa się ona z trójwarstwowych pakietów – warstwy atomów molibdenu i dwóch warstw siarki (rys. 11b). Istnienie silnych wiązań kowalencyjnych między atomami Mo–S oraz słabych (van der Waalsa) między S–S, umożliwia łatwy poślizg warstw siarka–siarka (rys. 11 b – AA i BB – ślady płaszczyzn łatwego poślizgu). W przyrodzie występują one w postaci minerału – molibdenitu. Z rudy molibdenitu otrzymuje się jednak dwusiarczek o niedużej czystości i wtedy ma on gorsze właściwości smarne. Właściwości te poprawia się przez oczyszczanie fizyczne. Dwusiarczek molibdenu jest nierozpuszczalny w wodzie, olejach mineralnych i syntetycznych, trudno rozpuszcza się w kwasach, nawet z trudem w „wodzie królewskiej”. Warstewka MoS_2 jest bardzo wytrzymała na docisk. Przy obciążeniu statycznym wytrzymuje nacisk ponad 3000 MPa oraz ok. 700 MPa w warunkach obciążeń dynamicznych. Na współpracują-

cych powierzchniach tworzy on warstewki tak silnie z nią związane, że można ich usunąć tylko za pomocą gorącej siarki, kwasem azotowym, wodą królewską lub ciekłym fluorem. Dwusiarczek podobnie jak grafit może być też otrzymywany na drodze syntezy chemicznej. Pod względem powinowactwa do tlenu, dwusiarczek molibdenu jest aktywniejszy od grafitu. Początki stosowania MoS_2 jako smaru datują się na lata 40. XX wieku. Obecnie jest on najpowszechniej stosowanym smarem stałym w technice smarowniczej.

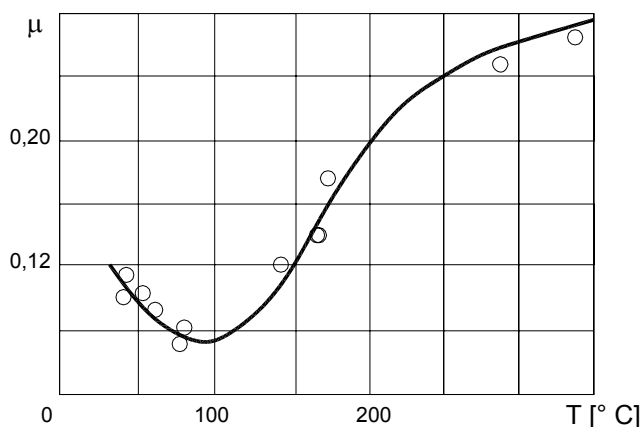
Istota właściwości smarnych zarówno grafitu, jak i dwusiarczku molibdenu jest podobna i wynika z anizotropijnej budowy kryształów tych związków. Różnica pomiędzy tymi smarami wynika głównie z większej aktywności chemicznej dwusiarczku molibdenu oraz odmiennego zachowania się w różnych ośrodkach. Ze względu na wytrzymałość termiczną grafit ma korzystniejsze właściwości smarne od MoS_2 . Na rysunku 13 przedstawiono zależność współczynnika tarcia od temperatury dla próbek grafitowych i próbek z MoS_2 [133].



Rys. 13. Zależność współczynnika tarcia od temperatury przy tarcu suchym dla grafitu i MoS_2 [133]: a) w powietrzu, b) w próżni

Jak widać z rysunku 13a, wzrost współczynnika tarcia w wypadku MoS_2 występuje w temperaturze około 400 °C, a w przypadku grafitu – powyżej 500 °C. Zjawisko to wywołane jest procesami utleniania: grafit przechodzi w tlenek i dwutlenek węgla, a dwusiarczek molibdenu w trójtlenek molibdenu (MoO_3). Produkty utleniania obydwu smarów nie sprzyjają efektywności smarowania, z tym że tlenki węgla zachowują się obojętnie względem powierzchni trących się, natomiast MoO_3 nie wykazuje właściwo-

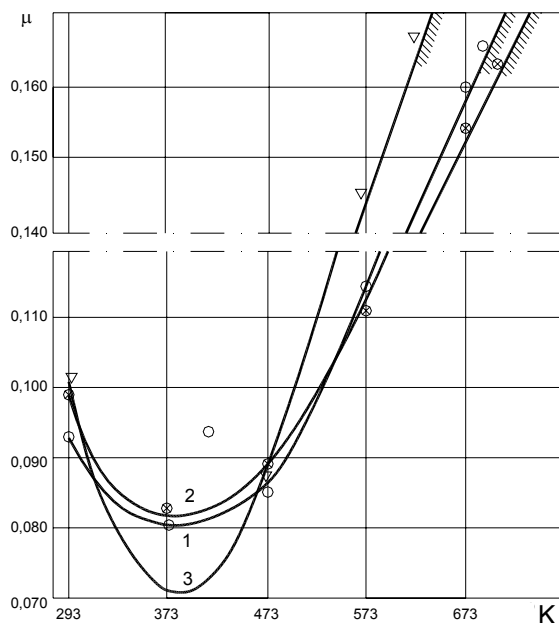
ści smarnych, a według niektórych autorów [16, 150] może nawet intensyfikować zużycie. Kryształy MoS_2 utleniają się już w temperaturze otoczenia, lecz szkodliwy wpływ tego utleniania na właściwości smarne MoS_2 zauważa się dopiero w temperaturze podwyższonej (powyżej $400\text{ }^\circ\text{C}$) [17, 133]. Według niektórych badaczy temperatura ta jest niższa. Tak na przykład Vajnštejn [172], badając zmianę współczynnika tarcia w zależności od temperatury powierzchni tarcia próbek brązowych z warstwą MoS_2 grubości $20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ stwierdził, że od temperatury $100\text{ }^\circ\text{C}$ współczynnik tarcia zaczyna rosnąć (rys. 14).



Rys. 14. Zmiana współczynnika tarcia MoS_2 w zależności od temperatury powierzchni tarcia [172]

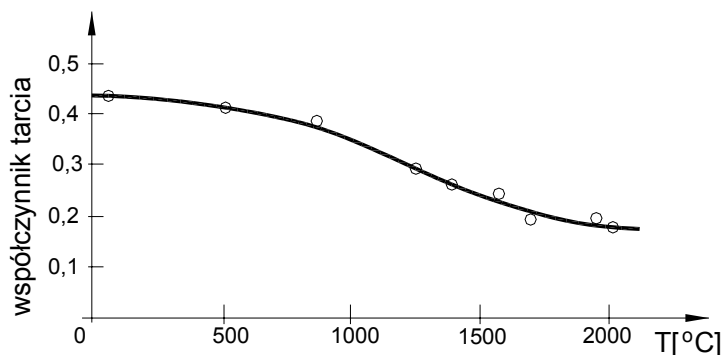
Przeprowadzone badania rentgenograficzne powierzchni próbek pracujących w temperaturze $120\text{ }^\circ\text{C}$ wykazały brak refleksów odpowiadających MoO_3 . Na rentgenogramach powierzchni pracujących w temperaturze około $200\text{ }^\circ\text{C}$ pojawiły się już refleksy świadczące o istnieniu trójtlenku i innych tlenków molibdenu. Utrata nośności w skojarzeniach badanych przez Vajnštejna zachodziła w temperaturze około $350\text{ }^\circ\text{C}$. Artamonov [3], badając wpływ temperatury i ośrodka na współczynnik tarcia MoS_2 syntetycznego i naturalnego, stwierdził, że dopiero w temperaturze powyżej $280\text{ }^\circ\text{C}$ warstwa naniesionego MoS_2 zmienia barwę z błyszczącej na matowoczną. Zmiana ta świadczy o utlenianiu się MoS_2 . Badane skojarzenia zacierały się w temperaturze około 670 K . Wyniki tych badań przedstawia rysunek 15.

Porównując wyniki opisanych badań zauważa się pewną prawidłowość: w zakresie temperatury od 0 do około 373 K współczynnik tarcia wyraźnie maleje. Następnie powoli, a później gwałtownie rośnie. Początkowy spadek współczynnika tarcia spowodowany jest desorpcją molekuł wody z powierzchni MoS_2 . W zakresie zaś temperatury powyżej 373 K wzrost tarcia wywołują dwa procesy: zmniejszenie się adhezji między MoS_2 a skojarzonymi powierzchniami i od pewnej wartości temperatury utlenianie się MoS_2 w MoO_3 .

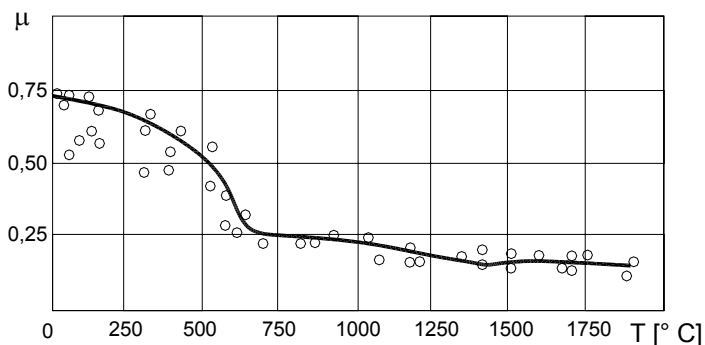


Rys. 15. Zależność współczynnika tarcia o d temperatury: 1 – MoS₂ (naturalny), 2 – MoS₂ (syntetyczny), 3 – WS₂ (syntetyczny) [3]

Działanie smarne MoS₂ i grafitu różni się szczególnie wyraźnie w próżni (rys. 13b). Dwusiarczek molibdenu w zakresie temperatury od 0 do 800 °C zapewnia niski i stały współczynnik tarcia. Zwiększenie tarcia w temperaturze powyżej 800 °C spowodowane jest termicznym rozkładem MoS₂. Zachodzi wtedy sublimacja siarki i wydzielanie się metalicznego molibdenu. Badania nad właściwościami smarnymi MoS₂ w próżni i w powietrzu prowadził między innymi Haltner [64]. Wykazał on, że współczynnik tarcia w skojarzeniach smarowanych dwusiarczkiem molibdenu przy przejściu z próżni do warunków otoczenia zwiększał się od wartości 0,07 do 0,2. Podobne wyniki otrzymali Vajnštejn i Sučkova [172]. Zmniejszenie współczynnika tarcia w próżni jest spowodowane brakiem wilgoci, tlenu oraz innych substancji organicznych, które wpływają ujemnie na właściwości smarne MoS₂. Współczynnik tarcia grafitu w próżni poniżej temperatury 900 °C jest bardzo duży. Przyczyną złych właściwości smarnych grafitu w próżni wyjaśnił Brayant [20]. Obliczył on i eksperymentalnie wykazał, że energia wiązań międzywarstwowych w próżni jest o jeden rząd wyższa od tej energii w powietrzu. Przyczyną tego stanu jest brak tlenu i zaadsorbowanych molekuł wody. Rowe [147] badał w próżni (5×10^{-7} mm sł. rtęci) zmianę współczynnika tarcia próbek czystego grafitu, w zależności od temperatury. Ustalił on, że ze wzrostem temperatury współczynnik tarcia stopniowo maleje od wartości około 0,43 w temperaturze pokojowej do około 0,25 w 1700 °C. Podobne wyniki otrzymał Semanov [153], który badał w próżni (10^{-5} mm sł. rtęci) tarcie pary ślizgowej z materiału grafitowego o symbolu AG-1500. Wyniki opisanych badań przedstawiono na rysunkach 16 i 17.



Rys. 16. Zależność współczynnika tarcia od temperatury dla grafitu w próżni [147]

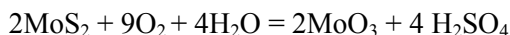


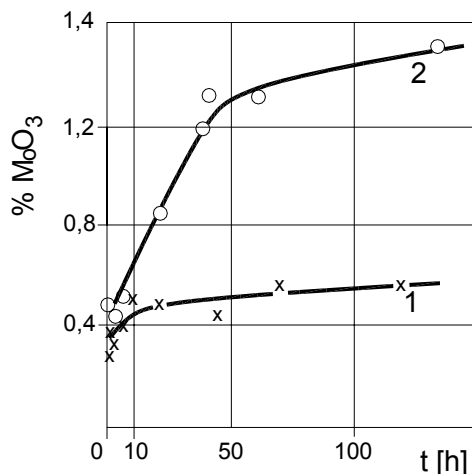
Rys. 17. Zależność współczynnika tarcia od temperatury w próżni dla materiału grafitowego AG-1500 [153]

Pomimo różnic w wartościach współczynnika tarcia, różnych materiałów, wartości próżni i obciążenia, porównanie obu krzywych wykazuje, że ich charakter jest podobny. Od temperatury powyżej około 900 °C współczynnik tarcia grafitu gwałtownie obniża się, co tłumaczy się osłabieniem sił adhezji między warstwami grafitu wskutek wzmożonych ruchów cieplnych w sieci krystalicznej.

Na proces smarowania grafitem i dwusiarczkiem molibdenu wpływa również wilgoć. Właściwości smarne grafitu w obecności wody polepszają się, natomiast dwusiarczku molibdenu ulegają pogorszeniu. Badania Rossa i Sussmana [173] nad wpływem wilgoci na temperaturę utleniania MoS₂ wykazały, że w obecności wilgoci zachodzi ono już w temperaturze 80–100 °C, w razie jej braku dopiero w 350 °C. Na rysunku 18 przedstawiono wyniki badań prowadzonych w temperaturze 100 °C (powietrze suche) i w 85 °C (powietrze wilgotne).

Z przebiegu krzywych można sądzić, że wilgoć powoduje gwałtowny wzrost utleniania się MoS₂. Utlenianie to zachodzi zgodnie z następującą reakcją:





Rys. 18. Wpływ wilgotności powietrza na prędkość utleniania się proszku MoS₂ [173]:
1 – suche powietrze, 2 – wilgotne powietrze

Powstający trójtlenek molibdenu nie wykazuje właściwości smarnych, a kwas solny wywołuje zużycie korozyjne współpracujących elementów [77]. Tym też tłumaczy się złe właściwości smarne MoS₂ w atmosferze wilgotnej. Polepszenie właściwości smarnych grafitu w obecności wody tłumaczy teoria sorpcji przytoczona wcześniej.

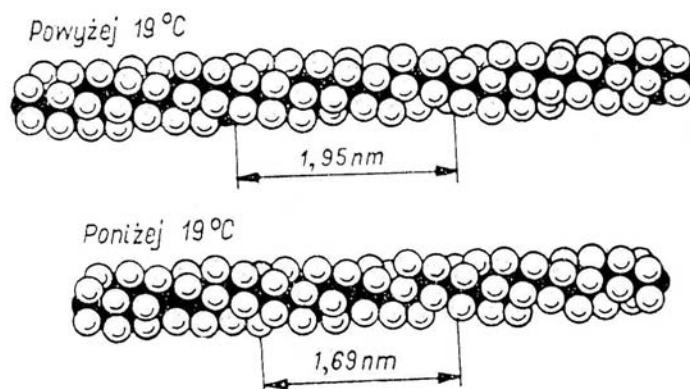
Należy podkreślić, że jakkolwiek obydwa rozpatrywane smary cechują się podobną budową i mechanizmem smarowania, to różnią się znacznie efektami smarowniczymi w zależności od środowiska.

7.5. Policzterfluoroetylen (PTFE)

Geneza PTFE sięga 1936 roku, kiedy to w USA został odkryty dwufluorochlorometan (CHClF₂), gaz, który ze względu na duże ciepło parowania, dużą ściśliwość i inercyjność chemiczną znalazł zastosowanie w przemyśle chłodniczym. W 1938 r. Plunkett przypadkowo zauważył, że w reakcji pirolizy tego związku powstaje czterofluoroetylen (C₂F₄) – bardzo reaktywny gaz. Gaz ten przetrzymywany w autoklawie w temperaturze pokojowej polimeryzuje i tworzy biały proszek. Ten przypadkowo odkryty polimer otrzymał nazwę Teflon i dzięki kilku osobliwym własnościom fizykochemicznym, jak np. unikatowa chemiczna obojętność, najniższa energia powierzchniowa wśród wszystkich znanych ciał stałych, najmniejsza przenikalność elektryczna [175], nie ma do dziś zamiennika wśród znanych polimerów [68]. Technologia jego wytwarzania została opatentowana w 1941 r. Te właściwości PTFE oraz łatwość polimeryzacji czterofluoroetyleny sprawiły, że pierwsza doświadczalna instalacja w skali technicznej została uruchomiona w zakładach Du Ponta (USA) już w 1943 r. Policzterfluoroetylen (PTFE) znajduje się na rynku pod różnymi nazwami handlowymi: Te-

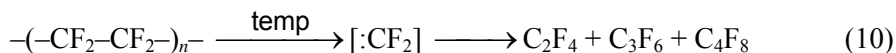
flon, Halon (USA), Ftoroplast-4 (Rosja), Soreflon (Francja), Polyflon (Japonia), Algodon (Włochy), Hostafion (Niemcy), Fluon (Anglia) i Tarflen (Polska) [131].

Makrocząsteczka PTFE w stanie krystalicznym ma postać spirali (rys. 19). Kształt ten przybiera dlatego, że atomy fluoru mają duży promień van der Waalsa, więc w płaskiej, zygzakowatej konformacji – jak w polietylenie – nie mieszczą się na odcinku 0,254 nm, odpowiadającym odległości między dwoma atomami węgla przedzielonymi trzecim atomem. Na skutek skręcenia łańcucha węglowego i dużego promienia van der Waalsa makrocząsteczka PTFE tworzy niemal idealny walec ze szczelną powłoką zewnętrzną złożoną z atomów fluoru. Struktura ta wyjaśnia wyjątkową odporność chemiczną i wiele innych cech PTFE. Sztywna, pręcikowa konfiguracja makrocząsteczki PTFE jest przyczyną bardzo małego współczynnika tarcia, podatności do płynięcia na zimno i wielkiej plastyczności w niskiej temperaturze.



Rys. 19. Model łańcucha PTFE z zaznaczoną długością komórki elementarnej [131]

PTFE należy do polimerów o największej stabilności cieplnej. Temperatura topnienia fazy krystalicznej wynosi 327 °C. Termiczny rozkład teflonu zachodzący w temperaturze 500–600 °C wywołuje jego depolimeryzację i przemianę – przez stadium fluorku węgla – w czterofluoroetylen, heksafluoropropylen i inne perfluoroolefiny będące cennym surowcem do syntezy związków fluoroorganicznych [68]:



Pomimo że polimer ten wykazuje stosunkowo dobrą odporność cieplną również w temperaturze ok. 300–400 °C, za maksymalną temperaturę jego eksploatacji przyjmuje się 300 °C. Poniżej tej temperatury została praktycznie wyeliminowana możliwość jego termicznego rozpadu [179]. W temperaturze ujemnej PTFE może być stosowany do –260 °C [131]. Jest to tworzywo osobliwe nie tylko pod względem kilku własności fizykochemicznych. Również niektórych jego cech tribologicznych nie spotyka się u żadnych innych materiałów polimerowych. Przy współpracy z polerowaną

stalą PTFE wykazuje najmniejszy współczynnik tarcia μ (ok. 0,05) [11, 131, 144, 149] oraz spadek tej wartości wraz ze wzrostem temperatury [34, 162]. Ze względu na małą energię kohezji szczególnie łatwo przenosi się on na stalową powierzchnię współpracującego elementu, tworząc wysoko uporządkowaną warstwę polimeru [4, 65, 154]. Dzięki tej właściwości współdziałanie pary ślizgowej stal–tworzywo sztuczne zostaje zamienione na współdziałanie pary PTFE–PTFE bardziej korzystne pod względem właściwości tribologicznych, gdyż między współpracującymi warstwami pojawiają się słabe siły van der Waalsa. PTFE nie wykazuje także podczas tarcia zjawiska *stick-slip* [179]. Równocześnie takie cechy jak bardzo mała odporność na zużycie, mała przewodność cieplna, duża rozszerzalność cieplną i podatność na odkształcenia znacznie ograniczają stosowanie PTFE w postaci monolitycznej do konstruowania węzłów ślizgowych. Jednym ze sposobów umożliwiających skuteczne uniknięcie wad tego tworzywa jest stosowanie go w postaci rozdrobnionej w smarach plastycznych. Tego rodzaju smary zostały zastosowane między innymi w technice kosmicznej w Stanach Zjednoczonych.

7.6. Miękkie metale

Miękkie metale są stosowane w tribotechnice w postaci sproszkowanej, jak również w postaci monolitycznej, jako niskotarciowe materiały łożyskowe. W technice smarowniczej znajdują zastosowanie w postaci sproszkowanej (jako smary stałe) głównie takie metale, jak: ołów, miedź, cyna, ind, bar, srebro, kadm, a niekiedy też złoto. Charakteryzują się one dużą plastycznością i zdolnością do tworzenia na współpracujących powierzchniach ślizgowych cienkich warstewek, które umożliwiają im pracę przy stosunkowo dużym nacisku i prędkościach poślizgu oraz wysokiej temperaturze. Są one względnie miękkie, mają małą wytrzymałość na ścinanie i tworzą na współpracujących powierzchniach ciągłe, cieniutkie warstewki o dobrej adhezji do podłoża. Powłoki z tych smarów są stosowane zarówno przy tarcii ślizgowym jak i tarcii tocznym. Mechanizm działania cienkich metalicznych warstewek naniesionych na twarde podłoże według Bowdena jest następujący: cienka warstewka silnie związana z podłożem, charakteryzująca się dużą plastycznością zapobiega bezpośredniemu stykowi skojarzonych twardych powierzchni. Podczas ruchu względnego tych powierzchni zachodzi ścinanie w miękkim metalu. Ponieważ warstewka ma małą wytrzymałość na ścinanie, a powierzchnia styku dzięki twardemu podłożu jest nieduża, więc opory tarcia są małe. Ważną rolę odgrywa też grubość warstewki. Zbyt cienka warstewka szybko ulega zniszczeniu, z kolei za gruba nie zapewnia wymaganej wytrzymałości na docisk. Naniesienie cienkiej warstewki na miękkie podłoże też jest nieefektywne, gdyż pod obciążeniem następuje jej duża deformacja i towarzyszący jej powiększony kontakt z podłożem zwiększa siłę tarcia. Dlatego też naniesienie cienkiej warstewki metalicznej na przykład na cynowy babbit jest nieefektywne. Za smary stałe można stosować

tylko te miękkie metale, które oprócz podstawowych warunków koniecznych pełnienia funkcji smaru stałego muszą dodatkowo:

- nie utwardzać się w obszarze temperatury roboczej wężła ślizgowego,
- nie tworzyć kruchych roztworów stałych z współpracującymi powierzchniami.

Metal nie będzie utwardzał się wtedy, gdy jego robocza temperatura będzie wyższa od temperatury rekrytalizacji. Cyna, ołów i ind mają bardzo niską temperaturę rekrytalizacji, cyna 10–25 °C, a ołów 15–20 °C [55]. Przykładem na ważność równoczesnego spełnienia obu dodatkowych warunków jest cyna. Jest ona na przykład dla żelwnych powierzchni tarcia bardzo dobrym smarem stałym, ale jest nieefektywna przy naniesieniu jej na powierzchnie brązu ołowiowego, gdyż podczas dyfuzji z powierzchni do miedziovej osnowy brązu tworzy twarde kryształy wykuszające się z powierzchni ślizgowej. Nie dotyczy to natomiast indu, który przy nagrzewaniu również dyfunduje do brązu, lecz nie tworzy z nim kruchych związków zmniejszających efektywność smarowania.

Naniesione metaliczne warstewki ulegają w procesie tarcia stosunkowo szybkiemu zużyciu. Z tego powodu znajdują one zastosowanie głównie jako powłoki skracające okres dotarcia wężła ślizgowego lub w procesach jednokrotnego styku powierzchni, najczęściej przy głębokim tłoczeniu.

Dużą perspektywę rozwoju tym smarom rokuje stosowanie ich w postaci proszku jako dodatku (wagowo od 0,1 do 4 i więcej %) do innych materiałów smarnych, najczęściej do smarów płynnych i plastycznych. Zastosowane w tej postaci tworzą grupę smarów określaną niekiedy w literaturze mianem metaloplaterujących smarów, np. [55]. Jest to bardzo duża grupa smarów, którą tworzą proszki miękkich metali, ich stopów, tlenków, soli i ich kompleksowych związków.

Z tej grupy, w tej pracy, zostanie opisana pod względem charakterystyki i zastosowań tylko miedź, ze względu na występujący w jej obecności łącznie z PTFE efekt synergistyczny podczas smarowania stalowych wężłów ślizgowych.

Duże zainteresowanie w literaturze miedzią i jej związkami jako napełniaczami smaru plastycznego jest spowodowane przede wszystkim jej zdolnością do wyrównywania (szpachlowania) stalowego podłoża oraz możliwości realizacji zjawiska selektywnego przenoszenia [70]. Również rzeczywiste naprężenia styczne konieczne do wywołania odkształcenia plastycznego miedzi predysponują ją do tych celów. Według [63] wynoszą one dla stali – 29 MPa, a dla miedzi – 1 MPa. Roach i współpracownicy [146] badający możliwość współpracy różnych metali ze stalą w warunkach tarcia mieszanego stwierdzili, że miedź według przyjętej czterostopniowej skali odporności na zatarcie (dobra, względnie dobra, słaba, bardzo słaba) należy zakwalifikować do grupy słabej, a cynę – do dobrej. Również temperatura rekrytalizacji miedzi jest wyższa niż ma cyna i ołów, i wynosi (180–230 °C) [62]. Ponadto, miedź wykazuje przy współpracy ze stalą mniejszą odporność na zatarcie niż ołów i cyna [8]. Jednak ze względu na deficytowość cyny i szkodliwy wpływ ołowiu na środowisko, zastosowanie miedzi jako smaru metaloplaterującego jest powszechniejsze.

8. Efektywność smarowania kompozycją smaru plastycznego z jednym napelniaczem

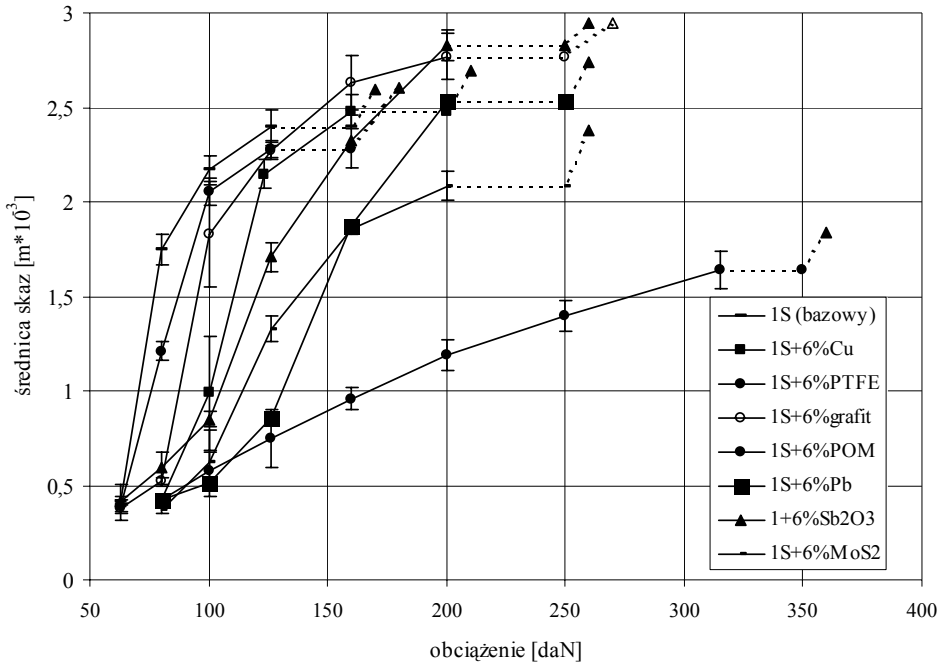
Efektywność smarowania kompozycją smaru plastycznego i smaru stałego (pełniącego funkcję napelniacza) zależy w bardzo dużym stopniu od rodzaju zastosowanego smaru stałego. W literaturze tribologicznej można znaleźć wiele opracowań dotyczących efektywności smarów plastycznych napelnionych pojedynczo proszkami różnych smarów stałych. Ich konkluzja jest prawie zawsze taka sama, że kompozycje te charakteryzują się większą efektywnością w stosunku do smaru, na bazie którego zostały one utworzone. Jednak przeprowadzenie na ich podstawie dokładnej ilościowej oceny efektywności smarowania kompozycjami z różnymi napelniaczami jest praktycznie niemożliwe. Główną przyczyną tego jest brak zachowania tych samych warunków realizacji eksperymentu. Najczęściej różnice występują w wartościach parametrów wymuszeń (nacisku i prędkości poślizgu), geometrii węzła ślizgowego, zawartości procentowej napelniacza w smarze plastycznym, jego charakterystyki pod względem wielkości ziarn, zawartości zanieczyszczeń i stopnia krystaliczności, rodzaju smaru plastycznego, będącego bazą w tworzonych kompozycjach, stosowanych kryteriów oceny efektywności smarowania i metod badawczych itp. Próba bardziej kompleksowego podejścia do tej problematyki są badania przeprowadzone przez autora [92]. Ich celem była ocena efektywności smarowania kompozycjami, w których napelniaczem był wybrany przedstawiciel z każdej grupy smarów stałych według podziału w [137], tj. z grupy: związków o strukturze warstwowej, związków metali o małej twardości bez struktury warstwowej, miękkich metali plastycznych i nieorganicznych materiałów plastycznych oraz organicznych ciał stałych. Eksperyment przeprowadzono na standardowym aparacie czterokulowym, produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu, z zastosowaniem wytycznych normy PN-76/C-04147 „Badanie własności smarnych olejów i smarów”. Do oceny skuteczności działania badanych kompozycji przyjęto cztery wielkości: obciążenie zespawania F_z , graniczne obciążenie zużycia G_{oz} , wskaźnik zużycia pod obciążeniem I_h oraz zużycie kulek mierzone średnicą skaz d . Na wykresie (rys. 20) przedstawiającym zależność zużycia kulek od obciążenia nadanego $d = f(F)$, obciążenie zespawania F_z ilustruje punkt będący początkiem wektora rysowanego linią kreskową. Zanalizowano kompozycje zawierające 6% wag. przyjętych napelniaczy. Zużycie d , wskaźnik zużycia pod obciążeniem I_h oraz obciążenie zespawania F_z ustalano na podstawie 10-sekundowych biegów zespołu czterech kulek stalowych (trzy nieruchome, dociśnięte czwartą, obracającą się z $n = 1450$ obr/min) zanurzonych

w badanym smarze. Wartość granicznego obciążenia zużycia G_{oz} obliczano z wielkości średniej średnicy skaz powstałych na nieruchomych kulkach pracujących przez 60 sekund przy obciążeniu nadanym $F=150$ daN. Pomiaru zużycia kulek (średnicy skaz) dokonywano w kierunku równoległym i prostopadłym do śladu zużycia. Wszystkie próby powtarzano zawsze pięciokrotnie. Wyniki opracowano statystycznie dla poziomu ufności 95%, stosując test t -Studenta. Smarem bazowym (nośnikiem) dla tworzonych kompozycji z wytypowanymi smarami stałymi był smar samochodowy 1S. Smar ten charakteryzuje się najgorszymi właściwościami smarnymi spośród trzech analizowanych smarów przeznaczonych do smarowania łożysk ślizgowych tj. smaru STP, 1S i Maszynowego.

Do pełnienia funkcji napełniacza wybrano po jednym lub dwóch reprezentantów z każdej grupy smarów stałych, tj.:

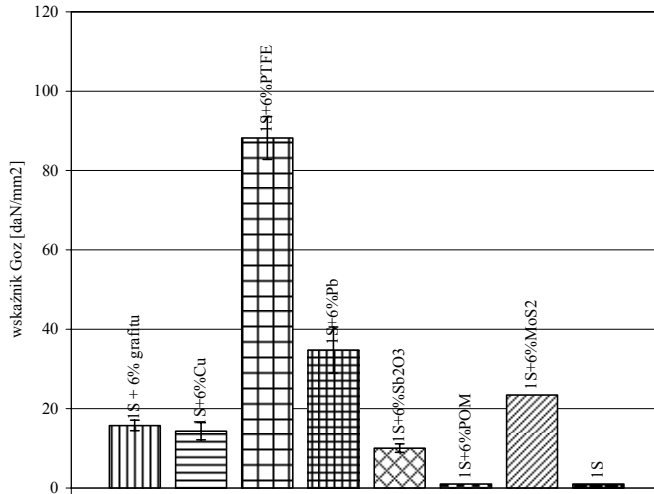
1. Dwusiarczek molibdenu i grafit (związki o strukturze warstwowej) jako najwcześniej i powszechnie stosowane w technice smarowniczej. Są one pochodzenia naturalnego, dwusiarczek molibdenu (MoS_2) ma ziarna o wielkości do $10 \mu\text{m}$, a grafit do $8 \mu\text{m}$. Oba smary są używane przez krajowych wytwórców do produkcji smarów plastycznych.
2. Trójtlenek antymonu (Sb_2O_3) (związki metalu o małej twardości bez struktury warstwowej) o granulacji do $50 \mu\text{m}$. Według Golego [58] antymon należy do grupy metali i stopów które nie wykazują skłonności do szepiania.
3. Proszek miedzi i ołowiu (miękkie metale i nieorganiczne materiały plastyczne). Miedź wykazuje zdolności do wyrównywania (szpachlowania) stalowego podłoża oraz charakteryzuje się małą wartością naprężeń ścinających. Proszek miedzi o granulacji do $40 \mu\text{m}$ był otrzymywany w wyniku katodowego osadzania w procesie elektrolizy wodnych roztworów siarczanu miedziowego. Układ ziaren proszku jest dendrytyczny. Proszek ołowiu miał cząstki o kształcie kulistym i średnicy do $63 \mu\text{m}$. Ołów jest składnikiem stopów łożyskowych oraz kompozytów łożyskowych firmy Glacier (kompozyty typu DX).
4. Policzterofluoroetylen (PTFE) i polioksymetylen (POM) (organiczne ciała stałe). Proszek PTFE został wybrany ze względu na opisane wcześniej jego osobliwe właściwości fizykochemiczne i charakterystyki tribologiczne. Proszek PTFE to suspensyjny tarflen, produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie. Ma gęstość $2,185 \text{ g/cm}^3$ i granulację od 20 do $40 \mu\text{m}$. POM – tarnoform, o granulacji do $50 \mu\text{m}$., należy do grupy poliacetali, związków zawierających powtarzający się mer CHRO i żywice poliacetalowe. Polimer ten używany jest przede wszystkim jako tworzywo konstrukcyjne. Został wybrany ze względu na korzystne jego charakterystyki przy tarciu suchym [29].

Zestawienie wyników badań w postaci zależności zużycia kulek od obciążenia dla analizowanych kompozycji przedstawiono na rysunku 20. Obliczone wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} oraz wskaźnika zużycia I_h zilustrowano na rysunkach 21 i 22. Dodatkowo na wszystkich rysunkach dla porównania zamieszczono charakterystykę dla smaru 1S, który był bazą dla przygotowywanych kompozycji smarnych.

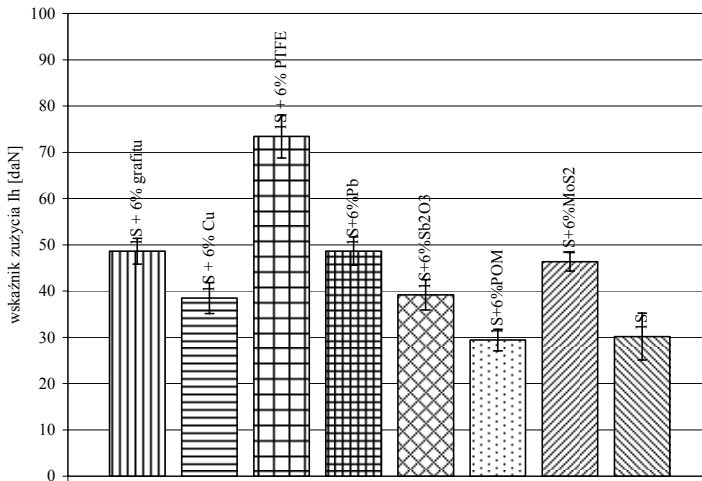


Rys. 20. Zależność zużycia (średnicy skaz) od obciążenia przy smarowaniu badanymi smarami

Wartość wskaźnika G_{oz} dla smaru bazowego 1S oraz dla kompozycji z POM równa się zero, ponieważ podczas badań nastąpiło zespawanie kulek w czterech próbach, na sześć wykonanych. Porównując wartości wielkości kryterialnych, tj. zużycia, obciążenia zespawania, wskaźnika zużycia oraz granicznego obciążenia zużycia, widać, że wpływ proszków smarów stałych, jako napelniaczy smaru litowego 1S, na polepszenie charakterystyk tribologicznych utworzonych kompozycji przy smarowaniu powierzchni stalowych, jest różny i nie zależy jednoznacznie od przynależności napelniacza do danej grupy smarów stałych [2]. Mogą być na przykład proszki POM i PTFE, które należą do organicznych ciał stałych. Kompozycje z POM nie zwiększają efektywności smarowania badanych stalowych skojarzeń ślizgowych, a z PTFE bardzo znacząco ją powiększają. Dla kompozycji z POM wszystkie cztery przyjęte wielkości kryterialne nie różnią się od uzyskanych przy smarowaniu smarem bazowym 1S. Przy smarowaniu kompozycją z PTFE wzrost przedmiotowych wielkości jest bardzo duży i największy ze wszystkich analizowanych napelniaczy. Na przykład, obciążenie zespawania dla tej kompozycji ma wartość 350 daN, co stanowi wzrost o 218% w stosunku do uzyskanej przy smarowaniu nie zmodyfikowanym 1S (160 daN). Również zużycie kulek przy obciążeniu 315 daN i smarowanych tą kompozycją wynosi 1,64 mm i jest mniejsze o ok. 40% od występującego podczas testów kulek smarowanych nienapelnionym 1S (2,39 mm), a pracujących przy 2,5-krotnie mniejszym obciążeniu – 126 daN



Rys. 21. Wskaznik granicznego obciążenia zużycia G_{oz} przy smarowaniu badanymi smarami



Rys. 22. Wskaznik zużycia I_h przy smarowaniu badanymi smarami

Pozostałe wielkości kryterialne, tj. wskaźnik I_h i G_{oz} , zostały polepszone w podobnym stopniu. Oceniając ilościowo wpływ badanych napelniaczy na efektywność smarowania widać, iż jest on różny i w stosunku do smaru bazowego 1S można go ująć w cztery grupy: brak wpływu – przy wypełnieniu proszkiem POM, nieznaczny wpływ – dla miedzi, średni – dla trójtlenku antymonu, grafitu, ołowiu i dwusiarczku molibdenu oraz bardzo duży wpływ przy użyciu PTFE. Przedstawione wyniki badań pokazują, że uogólnienie odnośnie do wpływu napelniaczy z tej samej grupy smarów stałych na poprawę efektywności smarowania kompozycjami z ich udziałem nie jest możliwe, gdyż nie występuje jednoznaczna korelacja pomiędzy przynależnością napelniacza do

określonej grupy smarów stałych [137] a wywołaną poprawą wielkości kryterialnych. Na przykład, polioksymetylen, materiał polimerowy, który wykazuje dobre charakterystyki tribologiczne, gdy jest używany jako materiał konstrukcyjny w budowie węzłów ślizgowych (np. na panewki), w przypadku gdy jest użyty w postaci proszku jako napełniacz smaru 1S, nie zwiększa efektywności smarowania utworzoną kompozycją. Ze względu na przeprowadzenie eksperymentu w tych samych warunkach możliwa jest dokładniejsza ocena jakościowa wpływu analizowanych napełniaczy na efektywność smarowania stalowych skojarzeń ślizgowych. Według rosnącej efektywności smarowania tworzą one następujący szereg:

- miedź,
- trójtlenek antymonu,
- grafit,
- ołów,
- dwusiarczek molibdenu,
- policzterofluoroetylen.

Należy mieć na uwadze, że przedstawiony szereg nie jest bezwzględnie obowiązujący. Wyniki badań efektywności smarowania kompozycjami smaru plastycznego i smaru stałego przeprowadzone w różnych ośrodkach, np. [59, 72, 90, 94, 97, 110], pokazują, że zależy ona również od:

- procentowej zawartości (stężenia) smaru stałego w nośniku,
- granulacji (ziarnistości) smaru stałego,
- rodzaju i ilości zanieczyszczeń w smarze stałym,
- polarności smaru plastycznego (rodzaju zagęszczacza).

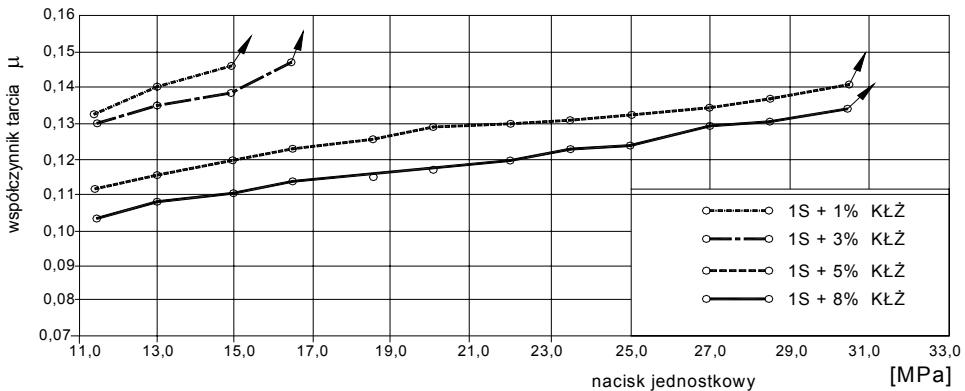
Oprócz wymienionych czynników bezpośrednio związanych ze smarami tworzącymi kompozycję, efektywność smarowania przedmiotowymi kompozycjami jest uzależniona również od innych czynników, jak: wartości nacisku, prędkości poślizgu, temperatury, rodzaju współpracujących materiałów, twardości powierzchni i jej chropowatość itp. Czynniki te, niezwiązane bezpośrednio z kompozycją smarową, nie będą rozpatrywane w tym opracowaniu.

8.1. Wpływ procentowej zawartości (stężenia) smaru stałego w smarze plastycznym na efektywność smarowania

Analiza obszernego materiału doświadczalnego dotyczącego wpływu stężenia smaru stałego w smarze plastycznym na efektywność smarowania pokazuje, że wpływ ten jest funkcją mającą ekstremum. Odpowiadająca temu ekstremum zawartość procentowa smaru stałego jest wartością optymalną ze względu na efektywność smarowania analizowaną kompozycją. Poszukiwanie tej wartości stanowi jeden z głównych celów badań tribologicznych realizowanych z tymi kompozycjami. Złożoność procesów mechanofizykochemicznych zachodzących na powierzchni styku skojarzonych elementów powoduje, że wartości optymalnego stężenia smaru stałego w smarze plastycznym nie można wyrazić jedną stałą liczbą. Przyjmuje ona wartości z przedziału od kilku do

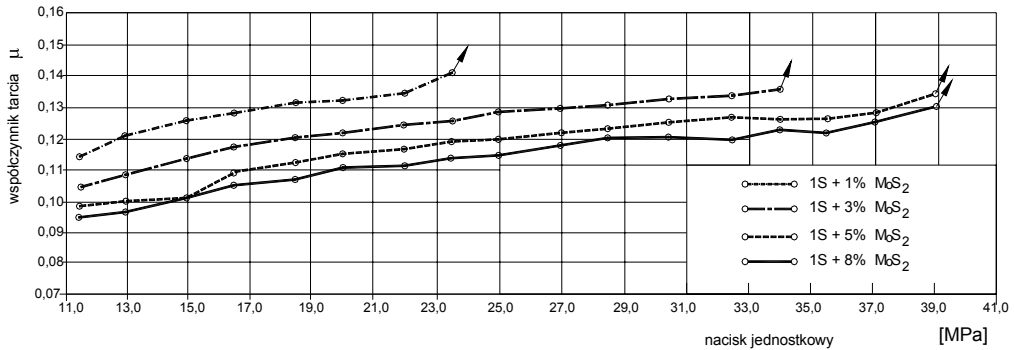
kilkunastu procent. Zaprezentowano przykładowe wyniki różnych badaczy dotyczące wpływu stężenia smaru stałego w smarze plastycznym. Według badań Josta [72] zwiększenie stężenia MoS_2 w smarze plastycznym powyżej 10% jest szkodliwe, gdyż powoduje wzrost zużycia współpracujących elementów. Bartz [7] uważa, że 3% dodatek MoS_2 do smaru plastycznego jest stężeniem optymalnym. Według Michałowskiej [123] koncentrat grafitowy (zawierający 10% grafitu) należy dodawać do smaru plastycznego w ilości od kilku do kilkunastu procent. Lawrowski [108, 109] zaleca optymalny dodatek MoS_2 do smarów plastycznych 5–10%.

Autor również oceniał efektywność smarowania kompozycjami zawierającymi 1, 3, 5 i 8% grafitu (o symbolu KŁŻ) lub dwusiarczku molibdenu (MoS_2) według kryterium obciążenia zatarcia i wartości współczynnika tarcia. Grafit i dwusiareczek molibdenu były pochodzenia naturalnego. Dwusiareczek miał granulację 2–25 μm i był produkcji szwajcarskiej. Grafit miał ziarna większe; od 20 do 200 μm , był produkcji rosyjskiej. Węzłem ślizgowym było stalowe łożysko ślizgowe o średnicy i długości 40 mm, które pracowało w ruchu wahadłowym [97, 98]. Ruch wahadłowy oraz ten sam materiał czopa i panewki (stal) tworzyły najtrudniejsze warunki tarcia dla badanego łożyska. Uważano, że uzyskane w tych warunkach wyniki badań będą najbardziej odzwierciedlały efektywność smarowania analizowanymi kompozycjami. Otrzymane charakterystyki współczynnika tarcia w funkcji obliczeniowego nacisku dla analizowanych kompozycji przedstawiono na rysunkach 23 i 24.



Rys. 23. Zależność współczynnika tarcia od nacisku jednostkowego w łożyskach smarowanych różnymi kompozycjami z grafitem KŁŻ

Jakkolwiek w przedstawionych charakterystykach nie osiągnięto ekstremum ze względu na wpływ stężenia, to widać, że jest ono bardzo blisko. Obciążenie zatarcia świadczące o wytrzymałości filmu smarowego na rozrywanie jest dla kompozycji 5% i 8% takie samo i wynosi 30 MPa dla kompozycji z grafitem oraz 39 MPa dla kompozycji z dwusiarczkiem molibdenu. Również procentowo znacznie mniejsza różnica współczynnika tarcia w kompozycjach z 5% i 8% w stosunku do występującej pomiędzy



Rys. 24. Zależność współczynnika tarcia od nacisku jednostkowego w łożyskach smarowanych różnymi kompozycjami z MoS₂

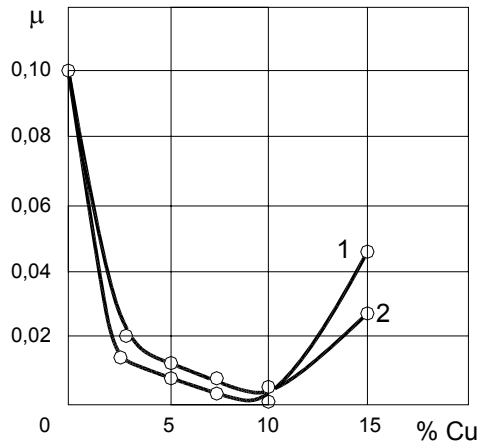
kompozycjami z 3% i 5% dowodzi, że tworzona warstwa graniczna przy smarowaniu 8% analizowanych smarów jest bliska stanu nasycenia. Smary produkcji krajowej mają po kilka procent tych napelnaczy, np. smar Litomos EP zawiera ok. 4–5% dwusiarczku molibdenu, polski smar grafitowy natomiast zawiera 10% gruboziarnistego grafitu. Grafit i dwusiarek molibdenu są to najwcześniej poznane i najpopularniejsze napelniacze smaru plastycznego.

Napelniaczami smarów plastycznych nowszej generacji są proszki miękkich metali, jak miedzi, cyny i ołowiu. Smar z takim napelniaczem tworzy na skojarzonych powierzchniach cienką warstewkę metalu, która chroni je przed szczepianiem i obniża temperaturowe obciążenie węzła ślizgowego. W obszarze badań nad modyfikacją smaru plastycznego napelniaczami metalicznymi szczególnie dużo uwagi poświęca się miedzi i jej związkom. Wpłynęło na to odkrycie Garkunowa i Kragielskiego, zwane selektywnym przenoszeniem. Niespotykany charakter efektów tribologicznych, towarzyszący selektywnemu przenoszeniu oraz, że występuje ono stosunkowo łatwo w skojarzeniach mających kontakt z atomami miedzi, sprawia, że tematyka modyfikacji smaru plastycznego proszkiem miedzi jest ciągle aktualna. Literatura krajowa dotycząca tej problematyki jest stosunkowo uboga. Opisuje ona to zagadnienie tylko jakościowo, poprzestając na bardzo ogólnych stwierdzeniach, jak np. [101]: „wypełniacz ten daje jednoznaczne efekty tribologiczne w postaci zwiększenia obciążenia zacierań, zmniejszenia zużycia i zmniejszenia oporów ruchu”.

W literaturze zagranicznej poświęca się znacznie więcej uwagi zagadnieniu modyfikacji smaru plastycznego proszkiem miedzi lub jej związków. Badania są prowadzone bardziej kompleksowo – uwzględniają czynniki wpływające na skuteczność działania tak tworzonych kompozycji. Przykładami mogą być przedstawione prace. W pracy [111] opisano badania nad wpływem stężenia miedzi w smarze plastycznym na odporność zużyciową skojarzeń stalowych. Badane kompozycje przygotowano na bazie smaru plastycznego Ciatim-201 i Solidol. Smar Ciatim-201 jest smarem litowym, a Solidol smarem wapniowym. Oba smary są produkcji rosyjskiej. Zawierały one proszek miedzi w ilości 10–50% wag. Badano skojarzenia stal–stal, które pracowały

w ruchu posuwisto-zwrotnym. Testy przeprowadzone przy nacisku $p = 2$ MPa i prędkości poślizgu $v = 0,08$ m/s wykazały, że według kryterium długości drogi tarcia do zatarcia skojarzenia, najskuteczniejsze są kompozycje mające 10–20% proszku miedzi. W pracy [75] badano między innymi wpływ stężenia proszku miedzi w dwóch rosyjskich handlowych smarach plastycznych (Litol-24 i Pres-solidol) na charakterystyki tribologiczne otrzymanych kompozycji. Głowicą badawczą była ruchoma tarcza stalowa o średnicy 40 mm i twardości 800 HV oraz nieruchoma kulka o średnicy 10 mm i twardości 62–65 HRC. Tarcza obracała się z prędkością 300 obr/min. Stwierdzono, że z przedziału stężeń 0–10%, wartością optymalną według kryterium minimum zużycia i tarcia jest 7-procentowe stężenie proszku miedzi.

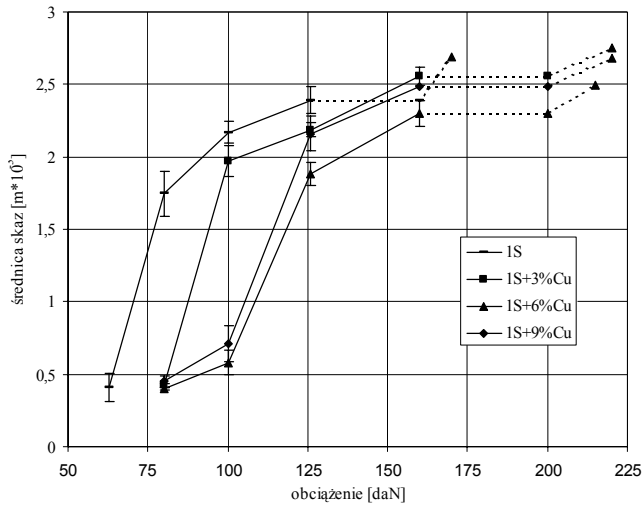
W pracy [61] opisano badania tribologiczne wpływu zawartości proszku miedzi w smarze plastycznym Ciatim-201 na współczynnik tarcia skojarzeń stal–żeliwo i żeliwo–żeliwo. Testy wykonywano na tribometrze w układzie nieruchoma tarcza i ruchomy krążek, przy stałej wartości nacisku $p = 2,56$ MPa i prędkości poślizgu $v = 0,17$ m/s. Udział masowy napełniacza zmieniano w przedziale 2,5–20%. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 25. Jak widać, najefektywniejszym smarem według kryterium minimalnej wartości współczynnika tarcia była kompozycja smaru plastycznego z 10 procentami proszku miedzi.



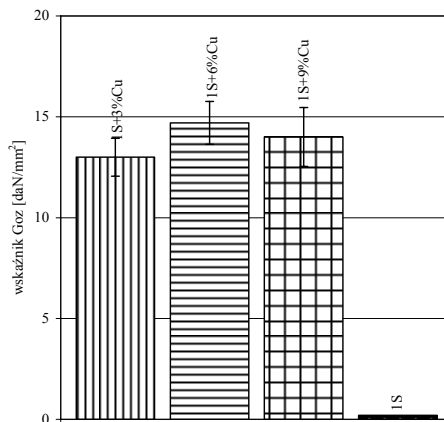
Rys. 25. Zależność współczynnika tarcia od stężenia proszku miedzi w smarze plastycznym Ciatim-201 przy smarowaniu skojarzeń: 1 – stal–żeliwo, 2 – żeliwo–żeliwo [61]

Melničenko [122] badał wpływ stężenia tlenku miedzi w smarze Ciatim-201 na tarcie i zużycie skojarzeń stal–żeliwo. Próby prowadził na tribometrze z nieruchomą tarczą i obracającym się krążkiem przy nacisku $p = 2,56$ MPa i prędkości poślizgu $v = 0,17$ m/s. Ustalił on, przyjmując za kryterium minimalną wartość współczynnika tarcia i zużycia, że optymalnym stężeniem tlenku miedzi w smarze jest 15% wagowych. Przy tym stężeniu Cu_2O redukowal się w strefie styku do miedzi, tworząc cienką (≈ 1 μm) warstwę, silnie związaną ze współpracującymi powierzchniami próbek.

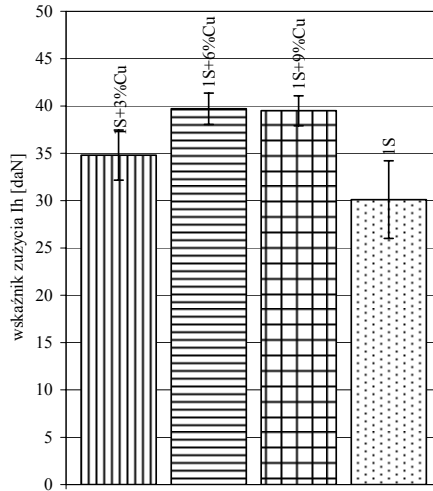
W pracy [91] opisano wyniki badań wpływu stężenia proszku miedzi w litowym smarze plastycznym 1S na efektywność smarowania. Analizowano kompozycje zawierające 3, 6 i 9% wagowych proszku miedzi. Eksperyment był prowadzony na standardowym aparacie czterokulowym z zastosowaniem wytycznych normy PN76/C-07147. Zgodnie z tą normą, do oceny efektywności smarowania badanymi kompozycjami przyjęto trzy wskaźniki; obciążenie zespawania F_z , graniczne obciążenia zużycia G_{oz} oraz wskaźnik zużycia I_h . Wyniki obciążenia zespawania (punkt początkowy wektora rysowanego linią kreskową) dla kompozycji z proszkiem miedzi o granulacji 40 μm przedstawiono na rysunku 26. Obliczone wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} i wskaźnika zużycia I_h dla tych smarów przedstawiono na rysunkach 27 i 28.



Rys. 26. Zależność zużycia (średnicy skaz) od obciążenia przy smarowaniu różnymi kompozycjami z miedzią



Rys. 27. Wskaźnik granicznego obciążenia zużycia G_{oz} przy smarowaniu różnymi kompozycjami z miedzią



Rys. 28. Wskaźnik zużycia I_h przy smarowaniu różnymi kompozycjami z miedzią

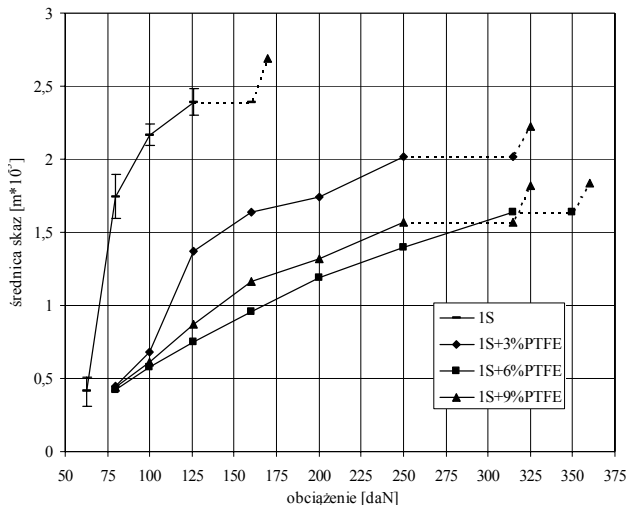
Analiza otrzymanych wyników pokazuje, że wpływ zawartości procentowej miedzi w smarze plastycznym na efektywność smarowania nie jest funkcją monotoniczną, lecz ma maksimum. Stężeniem optymalnym w smarze plastycznym IS według przyjętych kryteriów jest zawartość około 6% wagowych proszku miedzi.

Jednym z perspektywnych kierunków polepszania przeciwciernych i przeciwzużyciowych właściwości smarów plastycznych jest ich modyfikowanie napelniaczami polimerowymi [52, 137, 175]. Wśród wielu materiałów polimerowych to właśnie sproszkowany policzterofluoroetylen (PTFE) rokuje największe nadzieje jako efektywny napelniacz smaru plastycznego. Jest to polimer, którego niektóre cechy tribologiczne, np.: bardzo mały współczynnik tarcia, łatwość przenoszenia się na stalowe powierzchnie, nie występują u żadnych innych materiałów polimerowych. Użycie PTFE w postaci proszku do smarowania jest celowe, gdyż ta forma skutecznie eliminuje wady występujące, gdy stosuje się go w postaci monolitycznej (duże zużycie i rozszerzalność cieplna, mała przewodność cieplna, czy duża podatność na odkształcanie). W Polsce pierwsze badania nad kompozycjami smar plastyczny-PTFE przeprowadzono w Politechnice Gdańskiej [165, 166]. Jako nośnika użyto w tych badaniach smaru do łożysk tocznych ŁT4, a eksperyment przeprowadzono na łożysku ślizgowym. Głównym celem tych badań było poznanie mechanizmu tarcia łożyska ślizgowego smarowanego kompozycją smaru ŁT4 i 6% proszku PTFE. Odnośnie do przyjęcia tej kompozycji smarowej wyjaśniono tylko, że było to wynikiem wcześniejszych badań na aparacie czterokulowym, w których 6-procentowa zawartość proszku PTFE była optymalna ze względu na właściwości przeciwwztarciowe.

Wachal i Kulczycki [179] badali przydatność rozdrobnionych radiacyjnie odpadów Tarflenu do napelnienia smarów plastycznych. Proszek PTFE (niewiadomej ziarnisto-

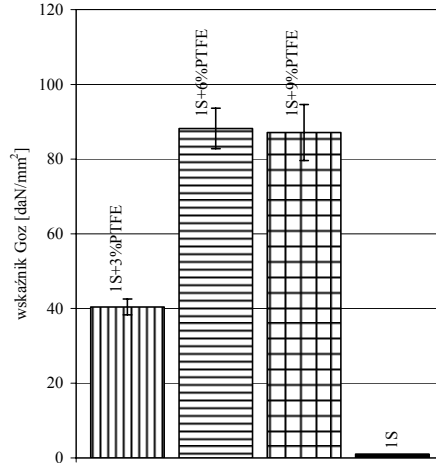
ści) dodawano w ilości od 1,5 do 10% masowo do trzech smarów: Maszynowy 2 z zagęszczaczem wapniowym, ŁT4 z zagęszczaczem litowym i ŁT-1-13 z zagęszczaczem sodowo-wapniowym. Eksperyment był prowadzony na aparacie czterokulowym, a kryteriami oceny, zużycie nieruchomych kulek w funkcji przyłożonego obciążenia oraz wartość obciążenia zespawania. We wnioskach końcowych stwierdzono, że „dodatek sproszkowanego Teflonu odpadowego mógłby stać się przyczyną istotnego poprawienia jakości smarów plastycznych przy niewielkim wzroście kosztów wytwarzania”. Ustalono również, że optymalne stężenie proszku teflonowego wynosi ok. 10%.

Autor prowadził również badania nad skutecznością smarowania kompozycjami smaru plastycznego modyfikowanego proszkiem PTFE [85, 95]. Celem tych badań było określenie wpływu stężenia PTFE w smarze plastycznym na przebieg tarcia mieszanego. Eksperyment był prowadzony na standardowym aparacie czterokulowym z zastosowaniem wytycznych normy PN-76/C-04147. Efektywność smarowania badanych kompozycji oceniano według trzech wskaźników: obciążenia zespawania F_z , granicznego obciążenia zużycia G_{oz} i wskaźnika zużycia I_h . Analizowane kompozycje zawierały 3, 6 i 9% wagowo proszku PTFE produkcji krajowej o nazwie SM. Na rysunku 29 przedstawiono zależność zużycia od obciążenia przy smarowaniu analizowanymi kompozycjami. Obliczone wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} i wskaźnika zużycia I_h dla tych smarów pokazano na rysunkach 30 i 31.

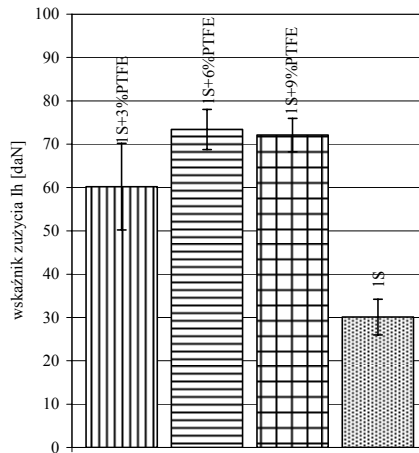


Rys. 29. Zależność zużycia od obciążenia przy smarowaniu różnymi kompozycjami z PTFE

Badania wykazały istotne zwiększenie efektywności smarowania kompozycją z proszkiem PTFE w stosunku do smaru bazowego. Odnośnie do stężenia proszku PTFE w smarze stwierdzono wyraźny jej wpływ na skuteczność smarowania. Optymalnym stężeniem było 6% wagowo.



Rys. 30. Wskaźnik granicznego obciążenia zużycia G_{oz} przy smarowaniu różnymi kompozycjami z PTFE

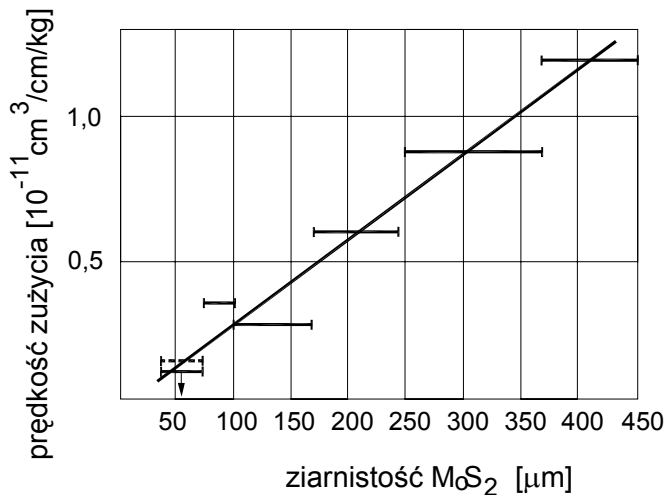


Rys. 31. Wskaźnik zużycia I_h przy smarowaniu różnymi kompozycjami z PTFE

Z przedstawionego przykładowo materiału doświadczalnego widać, że zależność efektywności smarowania kompozycją smaru plastycznego i smaru stałego od procentowej zawartości napelnacza (smaru stałego) jest funkcją mającą ekstremum. Odpowiadające temu ekstremum stężenie jest optymalne ze względu na efektywność smarowania analizowaną kompozycją. Złożoność procesów mechanofizykochemicznych zachodzących na powierzchni styku skojarzonych elementów powoduje, że wartości optymalnego stężenia smaru stałego w smarze plastycznym nie można wyrazić jedną stałą liczbą. Przyjmuje ona wartości z przedziału od kilku do kilkunastu procent.

8.2. Wpływ granulacji (ziarnistości) smaru stałego w smarze plastycznym na efektywność smarowania

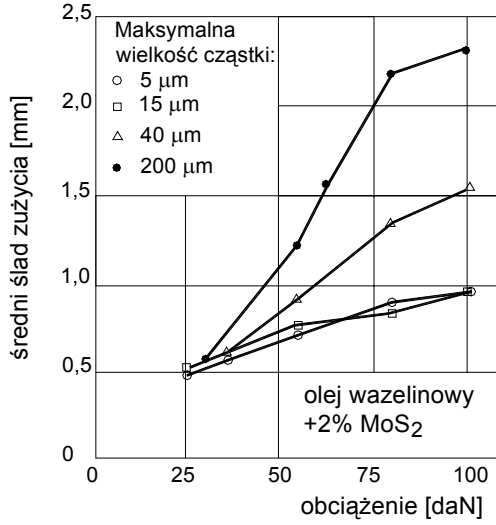
Analiza literatury dotyczącej wpływu wymiarów ziarn smaru stałego w kompozycji ze smarem plastycznym na efektywność smarowania stalowych węzłów ślizgowych pozwala twierdzić, że istnieje proporcjonalność pomiędzy efektywnością smarowania a wymiarami ziarn, tzn. ze wzrostem granulacji smaru stałego efektywność smarowania maleje. Grattan [59] który badał wpływ wielkości ziarn grafitu i dwusiarczku molibdenu na zużycie próbek brązowych stwierdził, że zużycie smarowanych powierzchni rośnie liniowo ze wzrostem wielkości ziarn użytych napelniaczy. Wyniki jego badań przedstawiono na rysunku 32.



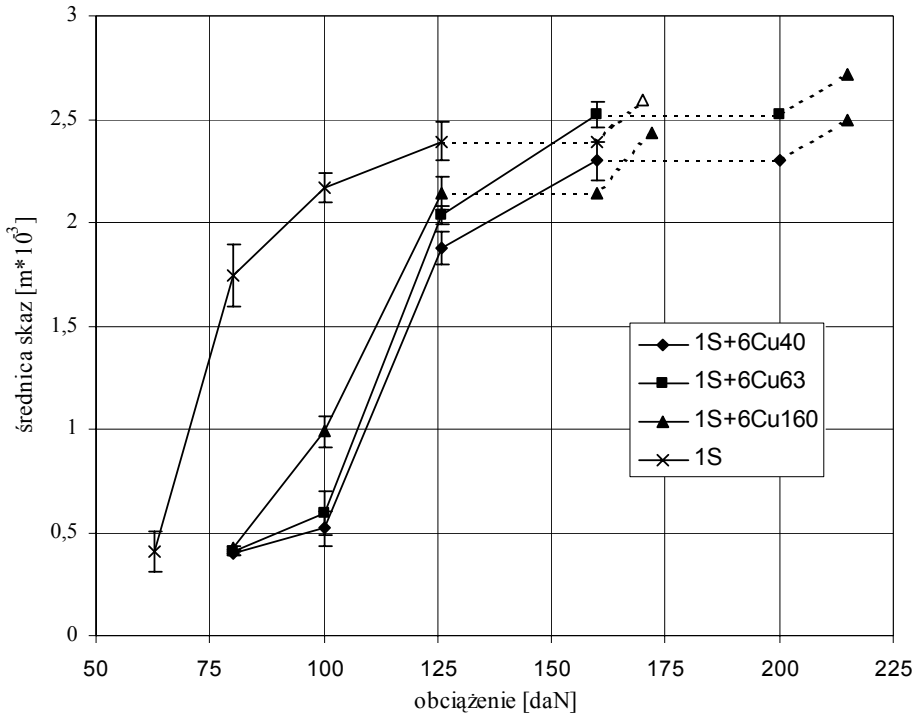
Rys. 32. Zależność zużycia próbek brązowych od średnicy ziarn grafitu lub MoS₂ [59]

Bartz [7], który oceniał na aparacie czterokulowym efektywność smarowania dwusiarczkiem molibdenu (dodanym w ilości 2% do oleju wazelinowego) stwierdził, że zużycie kulek smarowanych kompozycją MoS₂ o ziarnistości 5 μm było znacznie większe od smarowanych kompozycjami o ziarnistości 1,5 i 0,7 μm. Dodatkowe badania przeprowadzone przy różnym obciążeniu wykazały, że wpływ ziarnistości jest nieznaczny przy małym nacisku i rośnie ze wzrostem obciążenia, co zilustrowano na rysunku 33.

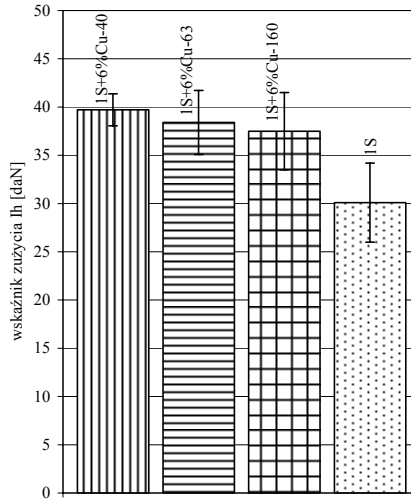
Na rysunku 34 przedstawiono charakterystyki zużycia uzyskane przez autora na aparacie czterokulowym przy smarowaniu kompozycjami smaru plastycznego litowego 1S z 6% proszku miedzi o trzech wielkościach ziarn, tj. 40, 63 i 160 μm. Obliczone dla tych kompozycji wartości wskaźnika zużycia I_h oraz granicznego obciążenia zużycia G_{oz} pokazano na rysunkach 35 i 36.



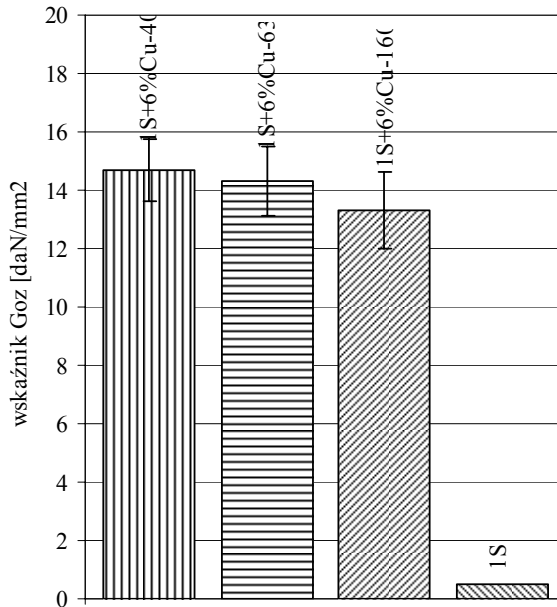
Rys. 33. Zależność zużycia od obciążenia dla próbek stalowych smarowanych kompozycjami z różną wielkością ziarn MoS₂ [7]



Rys. 34. Zależność zużycia (średnicy skaz) od obciążenia dla próbek stalowych smarowanych kompozycjami z różną wielkością ziarn miedzi



Rys. 35. Wskaźnik zużycia I_h przy smarowaniu kompozycjami z różną wielkością ziarn miedzi



Rys. 36. Wskaźnik granicznego obciążenia zużycia G_{oz} przy smarowaniu kompozycjami z różną wielkością ziarn miedzi

Porównanie efektywności smarowania tymi kompozycjami według czterech kryteriów, tj. wielkości zużycia mierzonego średnicą skaz kulek d , obciążenia zespawania F_z , granicznego obciążenia zużycia G_{oz} oraz wskaźnika zużycia I_h potwierdza słuszność

poglądu, że wzrost wielkości ziarn smaru stałego w kompozycji z smarem plastycznym obniża efektywność smarowania utworzoną kompozycją. Na przykład, obciążenie zespawania dla smarowania kompozycją z miedzią o granulacji 150 μm wynosiło 160 daN i było o 40 daN mniejsze od uzyskanego przy smarowaniu kompozycjami z mniejszymi ziarnami.

Należy tu wyraźnie podkreślić, że pogląd ten w przypadku ultradispersyjnych cząsteczek może być nieprawdziwy, co potwierdzają badania pod kierunkiem Volobueva [177]. Badacze ci analizowali wpływ ultradispersyjnych proszków miedzi (20, 200, 500 nm), ołowiu (100 nm), aluminium i brązu (60 nm) dodawanych jako napelniacze w ilości 5% do czterech różnych smarów plastycznych, różniących się rodzajem oleju bazowego. W smarach na bazie oleju mineralnego lub estrów kompleksowych, ultradispersyjne napelniacze zwiększały efektywność smarowania utworzonymi kompozycjami. Efekt ten nie występował lub był bardzo nieznaczny w przypadku smarów sporządzonych na bazie olejów silikonowych. Różny wpływ napelniaczy o ultradispersyjnych cząsteczkach (rzędu nano) prawdopodobnie wynika stąd, że mają one bardzo dużą powierzchnię, która może mieć wpływ na tribochemiczne procesy w styku tarciovym, stymulując katalityczny wpływ powierzchni na destrukcję molekuł, utlenianie dyspersyjnego środowiska oraz międzymolekularne i międzycząsteczkowe oddziaływanie. Wpływ ultradispersyjnych cząstek smarów stałych na zwiększenie efektywności smarowania kompozycjami smaru plastycznego z ich udziałem nie jest jednoznaczny i wymaga zawsze przeprowadzenia bardzo dokładnej analizy eksperymentalnej. W obszarze ziarn o wielkościach większych od nano (rzędu mikrometrów), zawsze z wzrostem wielkości ziarn smaru stałego efektywność smarowania kompozycjami z ich udziałem maleje.

8.3. Wpływ rodzaju i ilości zanieczyszczeń w smarze stałym na efektywność smarowania

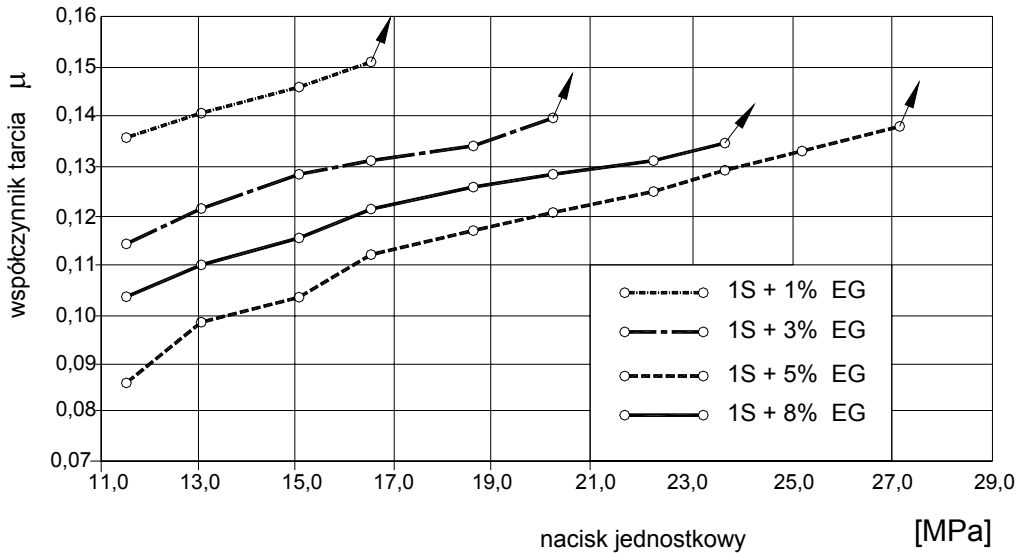
Rodzaj zanieczyszczeń występujących w smarach stałych zależy od rodzaju smaru stałego oraz sposobu jego otrzymywania. Smary o budowie warstwowej typu grafit, dwusiarczek molibdenu czy dwusiarczek wolframu otrzymywane ze źródeł naturalnych będą zawierały zanieczyszczenia przede wszystkim pochodzenia mineralnego jak α -kwarc (SiO_2), różnego rodzaju glinokrzemiany itp. W smarach stałych otrzymywanych na drodze syntezy, zanieczyszczeniami będą substancje o budowie innej jak tworzony smar, najczęściej są to tlenki. Również stopień uporządkowania struktury (stopień krystaliczności) jest ważnym wskaźnikiem zdolności smaru stałego do pełnienia funkcji efektywnego napelniacza smaru plastycznego. Im większy jest stopień krystaliczności i bardziej regularna budowa siatki krystalicznej, tym łatwiejszy jest poślizg międzywarstwowy, a tym samym są lepsze właściwości smarne grafitu i dwusiarczku molibdenu. W badaniach autora, handlowy proszek grafitu o nazwie SKŁN tworzył ze smarem plastycznym nieefektywne kompozycje. Przeprowadzona analiza rentgenogra-

ficzna tego grafitu wykazała, że zawiera on ok. 80% struktury nieuporządkowanej (niegrafitowej). Była to przyczyna braku wystąpienia poprawy efektywności smarowania kompozycją smaru plastycznego z jego udziałem.

W kompozycjach tworzonych z dwusiarczkiem molibdenu należy zwracać szczególną uwagę na jego kwasowość. Dwusiarek molibdenu dopuszcza się do pełnienia funkcji smaru tylko wtedy, gdy jego kwasowość jest mniejsza od 3 mg KOH/1 g MoS₂.

Bardzo obszerne badania nad wpływem zanieczyszczeń na właściwości smarne MoS₂ i grafitu prowadził Grattan [59]. Stwierdził on bardzo duży wpływ zanieczyszczeń (Fe₂O₃ + SiO₂) na efektywność smarowania tymi smarami. Według niego, szkodliwy wpływ zanieczyszczeń objawia się już przy stężeniu większym od 0,1%, przy czym ze wzrostem ich stężenia zużycie gwałtownie rośnie. Podobne wyniki otrzymał Lancaster [110], który badał wpływ anizotropowości grafitu i dwusiarczku molibdenu na zużycie metali przy tarciu ślizgowym. Wykazał on między innymi, że zużycie próbki miedzianej współpracującej z przeciwpróbką wykonaną z grafitu prasowanego zawierającego 2% zanieczyszczeń jest 25-krotnie większe niż wtedy, gdy zastosowano grafit mający 0,2% zanieczyszczeń.

Badania prowadzone przez autora również potwierdziły duży wpływ zanieczyszczeń w smarze stałym na efektywność smarowania utworzonej z nim kompozycji. Analizowano kompozycje przygotowane na bazie smaru plastycznego 1S z różną zawartością procentową dwóch grafitów naturalnych o symbolach handlowych KŁŻ i EG. Przeprowadzona ich analiza rentgenograficzna w celu oceny stopnia uporządkowania struktury oraz rodzaju zanieczyszczeń wykazała, że oba grafity charakteryzują się dużym uporządkowaniem struktury. Wykazała ona również, że oba grafity mają zanieczyszczenia pochodzenia mineralnego, przy czym grafit KŁŻ ma ich mniej i nie jest zanieczyszczony α -kwarcem, który jak wiadomo ze względu na dużą twardość może poważnie obniżać efekty smarownicze smaru stałego. Przeprowadzone dodatkowo oznaczenie zawartości popiołu (zgodnie z PN/C04301) potwierdziło ocenę jakościową opartą na dyfraktogramach – grafit EG miał trzykrotnie więcej zanieczyszczeń od grafitu KŁŻ. Eksperyment był prowadzony na stalowym łożysku ślizgowym o średnicy i długości 40 mm, pracującym w ruchu wahadłowym. Analizowano kompozycje zawierające 1, 3, 5 i 8% (wag.) przyjętych grafitów. Stwierdzono, że zużycie łożysk pracujących przy nacisku jednostkowym $p = 22$ MPa i smarowanych 5-procentową kompozycją grafitu EG było po czasie 20 h ponaddwukrotnie większe od zużycia łożysk smarowanych 5-procentową kompozycją KŁŻ po czasie 40 h. Wynosiło ono odpowiednio: 6, 8 i 14,6 μm . Zmierzone wartości współczynnika tarcia w funkcji nacisku jednostkowego dla smarowania kompozycją z grafitem KŁŻ przedstawiono na rysunku 23, a dla kompozycją z grafitem EG – na rysunku 37.



Rys. 37. Zależność współczynnika tarcia od nacisku obliczeniowego w łożyskach smarowanych różnymi kompozycjami grafitu EG

Z porównania przedstawionych charakterystyk $\mu = f(p)$ widać wyraźnie jak zanieczyszczenia smaru stałego obniżają wskaźniki efektywności smarowania. Podniesienie w kompozycji z grafitem EG stężenia z 5 do 8% skutkowało większym tarcieniem i mniejszym naciskiem zatarcia. Wywołane to zostało wprowadzeniem do strefy tarcia większej ilości zanieczyszczeń, przede wszystkim krzemionki, której działanie w węzle ślizgowym jest szczególnie szkodliwe. O sile destrukcyjnego działania zanieczyszczeń w smarze stałym może świadczyć, że w badaniach z kompozycją zawierającą 8% grafitu EG nie określono wartości zużycia. Zostało bowiem przyjęte, że zużycie będzie mierzone na łożysku dotartym (po 7 h) i jednokrotnie posmarowanym po czasie 40 h pracy. Okazało się, że łożyska smarowane kompozycją z 5 i 8% grafitu KŁZ pracowały w tym okresie niezawodnie. W przypadku smarowania kompozycją z 5% grafitu EG, czas ten trzeba było skrócić do 20h ze względu na występowanie procesów patologicznych, tj. zatarcia łożyska. W próbach z użyciem kompozycji z 8% grafitu EG, pomimo dosmarowywania w odstępach 2-godzinnych, łożyska te ulegały zatarciu wcześniej jak przewidywał plan badań.

Rekapitulując problematykę wpływu zanieczyszczeń w smarze stałym na efektywność smarowania kompozycjami smaru plastycznego i smaru stałego, należy podkreślić, że ilość zanieczyszczeń należy zawsze ograniczać do możliwego minimum ze względu na szczególnie duży ich wpływ na obniżenie efektywności smarowania.

8.4. Wpływ polarności smaru plastycznego (nośnika) na efektywność smarowania kompozycją ze smarem stałym

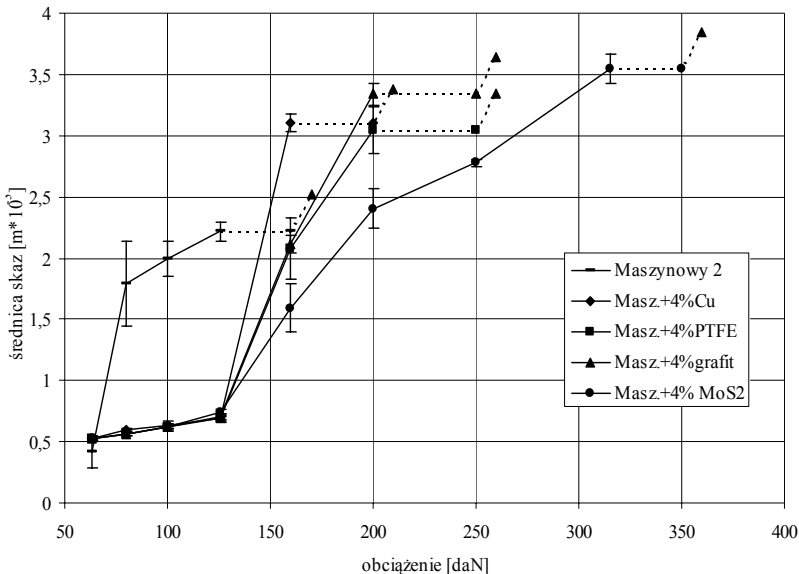
Jednym z pierwszych badaczy, który zajmował się wpływem polarności nośnika na efektywność smarowania smarem stałym był Gänsheimer [56]. Wykazał on, że dwusiarczek molibdenu jest bardzo efektywnym smarem w obecności płynów niepolarnych. Dodanie zaś do tego nośnika nieznacznej ilości związków polarnoaktywnych powodowało znaczne zwiększenie tarcia i zużycia. Dopiero dodatkowe zwiększenie stężenia MoS₂ czyniło tę mieszaninę smarówą (kompozycję) efektywną. Fakt ten tłumaczy on tym, że polarne molekuly adsorbują się na powierzchni metalu i dwusiarczku molibdenu i w ten sposób utrudniają między nimi styk i tworzenie warstwy adhezyjnej. Powiększenie stężenia dwusiarczku molibdenu w smarze bazowym powoduje neutralizację ujemnych wpływów cząstek polarnych nośnika, a smar działa wtedy efektywnie. Podobne wyniki i ich interpretację nad wpływem związków polarnych na właściwości smarne MoS₂ podał Bartz [6].

Badacze zajmujący się problematyką efektywności smarowania smarami plastycznymi zmodyfikowanymi smarami stałymi niejednokrotnie stwierdzają wpływ rodzaju smaru bazowego na efektywność utworzonej kompozycji. Przykładem może być praca [111], w której opisano między innymi badania nad wpływem rodzaju smaru plastycznego w kompozycji z różną zawartością proszku miedzi na odporność zużyciową skrajzeń stalowych. Analizowano kompozycje przygotowywane na bazie dwóch smarów plastycznych, tj. Ciatim-201 i Solidol. Kryterium efektywności analizowanych kompozycji było zużycie sworzni przegubów łańcucha napędowego, pracującego przy obciążeniu $F = 2450$ N i prędkości $v = 0,0063$ m/s. Ruch wahadłowy, mała prędkość poślizgu i stosunkowo duże obciążenie stwarzało bardzo trudne warunki pracy dla węzła ślizgowego, co tym samym wyraźniej uwidaczniało wpływ analizowanego czynnika na efektywność smarowania. Stwierdzono, że zużycie sworzni smarowanego smarem bez napelniacza i napelnionego proszkiem miedzi zmniejszyło się w przypadku kompozycji na bazie Solidolu z 105 do 58 mg, a Ciatimu-201 – tylko z 49 do 35 mg. Badacze konkludują, że smary napelnione miedzią są skuteczniejsze od nienapelnionych i że efektywność kompozycji bardzo zależy od smaru bazowego.

Kračun i współpracownicy [99] użyli do napelnienia smaru plastycznego substancji (nazwaną umownie symbolem M), która została otrzymana w wyniku reakcji kaprolaktamu (C₆H₁₁NO) z wodorotlenkiem miedzi (Cu(OH)₂). Analizowano wpływ stężenia tej substancji w różnych smarach plastycznych na skuteczność ich smarowania. Nośnikiem bazowym były smary: litowy Ciatim-201 i Litol-24, kompleksowy smar wapniowy Ciatim-221 i hydratyzowany smar wapniowy Pres – solidol. Proszek M miał ziarnistość od 7 do 10 μm i był dodawany w ilości 5, 10 i 20% wagowych. Testy kompozycji prowadzono na aparacie czterokulowym przy zmiennym obciążeniu i stałej prędkości poślizgu $v = 0,26$ m/s i czasie trwania $t = 60$ s. Właściwości tribologiczne analizowanych kompozycji oceniano według kryterium zużycia i obciążenia zespawania. Stwier-

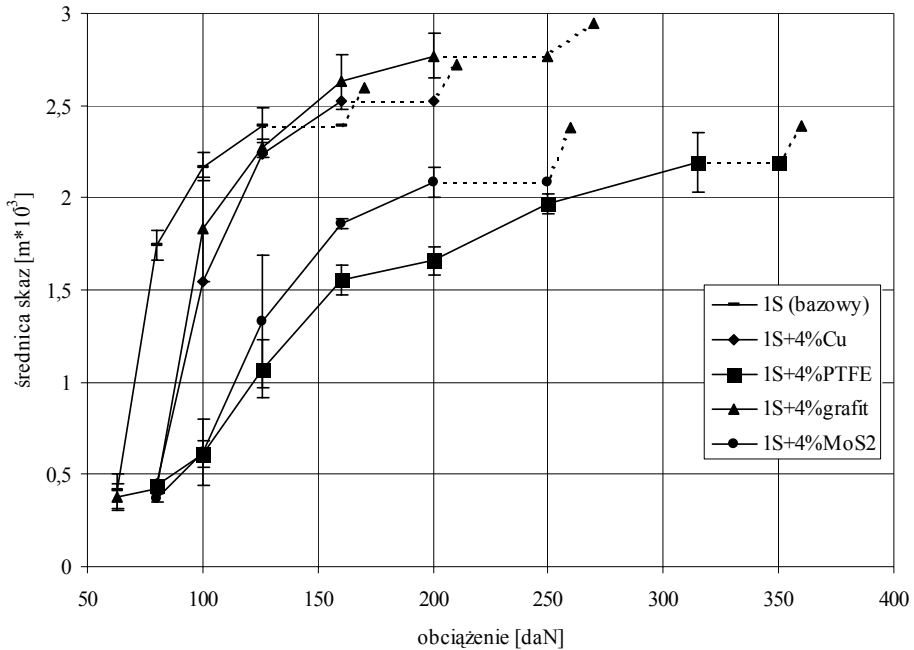
dzono, że zastosowany napełniacz M powoduje w każdym przyjętym nośniku poprawę skuteczności smarowania, przy czym stopień jej wzrostu zależy od rodzaju smaru bazowego i zawartości w nim napełniacza. Największą efektywność wykazały kompozycje sporządzone na smarze Ciatim-221. Obciążenie zespawania dla tego smaru bez napełniacza wynosiło $F_z = 2100$ N, a dla kompozycji na jego bazie z 5%, 10% i 20% dodatku M, odpowiednio: $F_z = 3250$, 4000 i 5000 N. Stężeniem optymalnym napełniacza M w smarach Ciatim-201 i Litol-24 było 10%, a w Ciatim-221 – 20% wagowych. Badacze konkludują, że efektywność kompozycji smaru plastycznego z miedzią zależy również od rodzaju smaru bazowego, przy czym największą efektywność smarowania wykazują kompozycje utworzone na bazie smaru plastycznego o najgorszych charakterystykach tribologicznych, w tym przypadku smaru Ciatim-221.

Autor również analizował wpływ smarów bazowych (różniących się zagęszczeniem) na efektywność smarowania ich kompozycjami z powszechnie stosowanymi smarami stałymi, tj. dwusiarczkiem molibdenu, grafitem, policzterofluoroetylenem i miedzią. Smarami bazowymi były dwa smary handlowe, tj. litowy – samochodowy 1S oraz wapniowy – Maszynowy 2. Kompozycje z tymi smarami zawierały 4% (wagowo) przyjętych napełniaczy. Eksperyment tribologiczny był prowadzony według znormalizowanych procedur na aparacie czterokulowym. Efektywność analizowanych smarów oceniano według trzech wielkości kryterialnych, tj. zużycia kulek mierzone średnicą skazy d , obciążenia zespawania F_z oraz granicznego obciążenia zużycia G_{oz} . Na rysunku 38 przedstawiono zależności zużycia od obciążenia dla kompozycji



Rys. 38. Zależność zużycia kulek (średnicy skaz) od obciążenia przy smarowaniu kompozycjami na bazie smaru Maszynowego 2

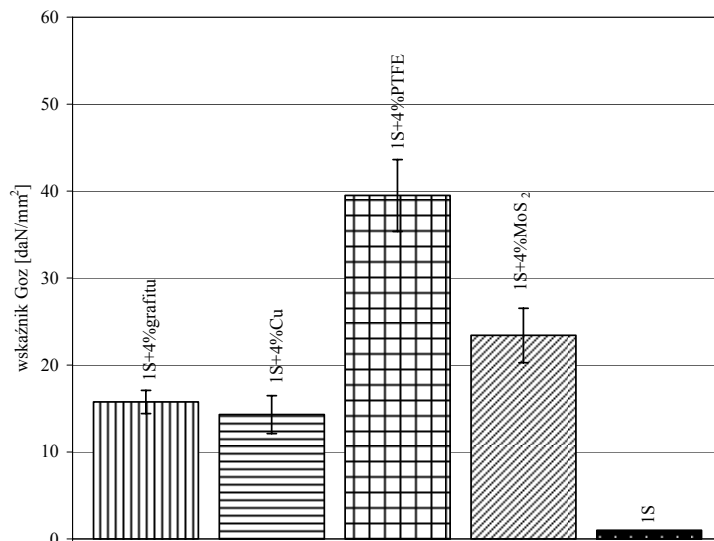
sporządzonych na bazie smaru Maszynowego 2, a na rysunku 39 – na bazie 1S. Na rysunkach tych dla porównania zilustrowano charakterystyki smarów (1S lub Maszynowego 2) będących bazą dla tworzonych kompozycji. Na rysunkach 40 i 41 przedstawiono obliczone wartości wskaźnika granicznego obciążenia zużycia G_{oz} dla badanych kompozycji.



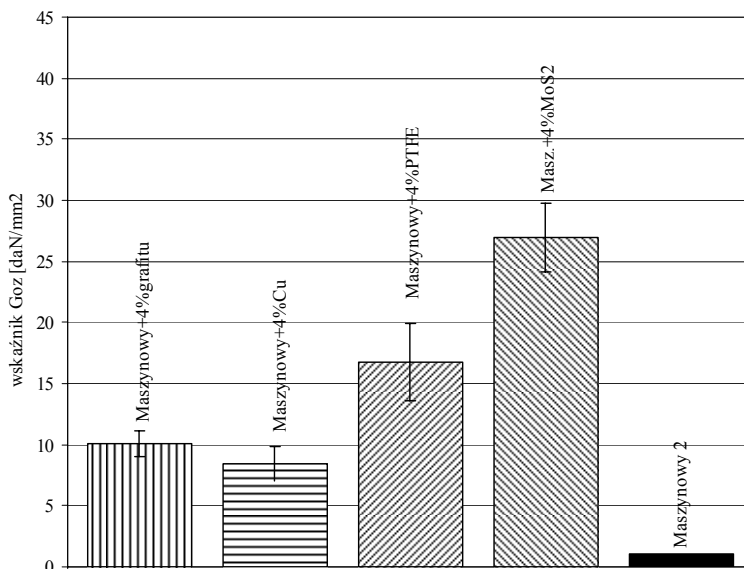
Rys. 39. Zależność zużycia kulek (średnicy skaz) od obciążenia przy smarowaniu kompozycjami na bazie smaru 1S

Z analizy uzyskanych charakterystyk tribologicznych widać, że rodzaj zagęszczacza (wapniowy lub litowy) w smarze, na bazie którego utworzono kompozycję, ma zauważalny wpływ na efektywność smarowania stalowych skojarzeń ślizgowych, ocenianą trzema kryteriami: zużyciem, obciążeniem zespawania i wskaźnikiem granicznego obciążenia zużycia. Porównanie wartości wielkości kryterialnych uzyskanych podczas smarowania czterema kompozycjami utworzonymi na bazie smaru z zagęszczaczem litowym, tj. smaru 1S, szereguje je według rosnącej efektywności smarowania następująco: napełnione proszkiem miedzi, proszkiem grafitu, proszkiem MoS₂ i proszkiem PTFE. Zmierzone wartości wielkości kryterialnych, odpowiadające przedstawionej kolejności rosnącego wzrostu efektywności smarowania analizowanymi napełniaczami, wynoszą:

- zużycie (średnica skaz) przy obciążeniu 160 daN – 2,52; 2,63; 1,85; 1,55 mm,
- obciążenie zespawania – 200; 250; 250; 350 daN,
- wskaźnik granicznego obciążenia zużycia G_{oz} – 14,3; 15,75; 23;41; 39,49 (rys. 40) daN/mm².



Rys. 40. Wskaźnik granicznego obciążenia zużycia G_{oz} przy smarowaniu kompozycjami na bazie smaru 1S



Rys. 41. Wskaźnik granicznego obciążenia zużycia G_{oz} przy smarowaniu kompozycjami na bazie smaru Maszynowego 2

Podobne porównanie tylko kompozycji zrobionych na bazie smaru z zagęszczaczem wapniowym, tj. smarem Maszynowym 2, daje inną kolejność od uzyskanej w przypadku smaru litowego, tj. napełnione proszkiem miedzi, proszkiem grafitu,

proszkiem PTFE i proszkiem MoS₂. Odpowiadające temu wzrostowi efektywności smarowania wartości wielkości kryterialnych wynoszą:

- zużycie (średnica skaz) przy obciążeniu 160 daN – 3,07; 2,11; 2,01; 1,59 mm,
- obciążenie zespawania – 200; 250; 250; 350 daN,
- wskaźnik granicznego obciążenia zużycia G_{oz} – 8,47; 10,08; 16,76; 27,0 (rys. 41) daN/mm².

Przeprowadzone badania pokazują, że wpływ rodzaju smaru stałego w kompozycji smar plastyczny–napelniacz, na efektywność smarowania stalowych węzłów ślizgowych nie jest jednoznaczny i zależy od rodzaju zagęszczacza w smarze bazowym. Z czterech napelniaczy, miedzi, grafitu, MoS₂ i PTFE modyfikujących smar z zagęszczaczem litowym (smar 1S) jednoznacznie największą efektywność wykazała kompozycja zawierająca PTFE. Wśród tych samych kompozycji, lecz sporządzonych na bazie smaru z zagęszczaczem wapniowym (smar Maszynowy 2), zdecydowanie największą efektywnością charakteryzowała się kompozycja z dwusiarczkiem molibdenu. Badania pokazały również, że napełnienie smaru plastycznego 4% jednego z czterech powszechnie znanych smarów stałych, tj. miedzią, grafitem, dwusiarczkiem molibdenu lub PTFE powoduje zawsze zwiększenie efektywności smarowania stalowych skojarzeń ślizgowych niezależnie od rodzaju smaru bazowego.

W wymienionych pracach, jakkolwiek nic nie mówi się o polarności badanych smarów bazowych, to jest wiadomo, że polarność oleju jest głównym czynnikiem warunkującym powstawanie i właściwości tworzonej warstwy granicznej. Zostało udowodnione, że oleje mineralne (oleje węglowodorowe) ze względu na swoją obojętność chemiczną oraz brak momentu dipolowego nie są substancjami mogącymi zapewnić wytworzenie na współpracujących stalowych powierzchniach trwałej warstwy granicznej [65]. Z tego względu, aby przystosować olej do pracy w warunkach smarowania granicznego, konieczne jest wprowadzenie dodatków smarnościowych, tj. dodatków charakteryzujących się przynajmniej dużym momentem dipolowym. Wtedy te trwałe dipole mogą w niepolarnych cząsteczkach węglowodorów oleju wywoływać indukowane momenty dipolowe, co zwiększa ich możliwość oddziaływania z powierzchnią metalu, czyli możliwość tworzenia warstwy granicznej. Należy dodać, że adsorpcja i chemisorpcja smarów plastycznych na powierzchni ciał stałych jest zagadnieniem nadal bardzo mało poznanym. Ze względu na to, że smary plastyczne są koloidalnymi roztworami mydeł w olejach węglowodorowych (mineralnych), należy przypuszczać, że mydła kwasów tłuszczowych, jako substancje polarne rozproszone w niepolarnym oleju, powodują uporządkowanie warstwy granicznej. Nie wyjaśniony jest nadal wpływ środowiska o bardzo dużej lepkości (co występuje przy smarze plastycznym) na swobodę ruchów cząsteczek polarnych ku powierzchni, jak również sam mechanizm adsorpcji. Nie wiadomo czy adsorpcji podlegają poszczególne cząsteczki, czy też całe micelle tego koloidalnego roztworu. Jak wspomniano wcześniej, nadal brakuje ogólnej teorii tłumaczącej mechanizm współdziałania smarów stałych z powierzchnią metali. Analiza materiału empirycznego włącznie z przytoczonymi przy-

kładami pokazuje jednak, że rodzaj smaru plastycznego ma wpływ na efektywność smarowania jego kompozycji ze smarem stałym. Z dużym prawdopodobieństwem można twierdzić, że polarność nośnika przeciwdziała tworzeniu się na współpracujących powierzchniach efektywnych warstw granicznych napelnacza. Można tu mówić o konkurencyjności w strefie tarcia pomiędzy cząstkami polarnymi smaru plastycznego i cząstkami smaru stałego. Dopóki współdziałanie cząstek polarnych smaru plastycznego z powierzchnią tarcia jest silniejsze od oddziaływań cząstek smaru stałego, to nie uwidacznia się pozytywny wpływ smaru stałego na efektywność smarowania kompozycją. Jest to zbieżne z poglądem wielu badaczy którzy stwierdzali, że efektywność smarowania smarami stałymi, w przypadku gdy są napelnaczami smarów plastycznych, uwidacznia się najbardziej w kompozycjach zrobionych na bazie smaru plastycznego o najgorszych charakterystykach tribologicznych, tj. wykazującego małą efektywność smarowania.

9. Efektywność smarowania kompozycją smaru plastycznego z podwójnym napełniaczem

Badania prowadzone w ostatnich latach XX wieku wskazują, że najbardziej perspektywnym kierunkiem polepszania przeciwciernych i przeciwzużyciowych właściwości smarów plastycznych jest ich modyfikowanie nie jednym napełniaczem, lecz takim zestawem, który zapewni nie tylko utworzenie na współpracujących powierzchniach trwałych warstewek granicznych, ale dodatkowo będzie w procesie tarcia pozytywnie je modyfikować pod względem charakterystyk tribologicznych.

Podano przykłady prac eksperymentalnych realizowanych z tej problematyki. W pracy [104] przedstawiono wyniki badań prowadzonych pod kątem wpływu natury związków miedzi na przeciwciernie i przeciwzużyciowe właściwości smarów napełnionych tymi związkami. Smarem bazowym był smar plastyczny Ciatim-201, a napełniaczem – proszek miedzi i różne jej związki, tj.: tlenki, sole nieorganiczne i organiczne oraz związki kompleksowe z różnym typem wiązań kompleksowych pomiędzy miedzią a ligandem. Eksperyment prowadzono na aparacie czterokulowym według znormalizowanych metod. Efektywność smarowania analizowanymi kompozycjami oceniano według trzech kryteriów: wskaźnika zużycia oraz obciążenia krytycznego i obciążenia zespawania. Badający wykazali, że każdy napełniacz, który ma w cząsteczce atom miedzi, niezależnie od jego składu i budowy, zawsze polepszał charakterystyki tribologiczne smaru plastycznego Ciatim-201. Jednak stopień polepszenia tych charakterystyk zależał już od składu chemicznego napełniacza. Najskuteczniejszy był taki skład, który w wyniku tribo redukcyjnego rozpadu w strefie tarcia wydzielal składniki powodujące nie tylko powstanie miedziowej warstewki na powierzchni tarcia, ale i jej chemiczną modyfikację. Związkami, które wykazały w badaniach największą efektywność, tj. dwukrotnie lub trzykrotnie zwiększały obciążenie zespawania w stosunku do smaru bazowego, były pięciowodny siarczan miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i diaminoditiocyjanian miedzi ($[\text{Cu}(\text{SCN})_2 \cdot (\text{NH}_3)_2]$). Według autorów tę ich dużą efektywność zapewnia siarka, która w wyniku tribochemicznych reakcji tworzy siarczki miedzi i żelaza. Pogląd ten uzasadniają następująco: siarczek miedzi wprowadzony do smaru w małej ilości nie sprawia, że otrzymana kompozycja różni się od innych, np. napełnionych tlenkiem miedzi. Dopiero zwiększenie jego stężenia powoduje wyraźną różnicę, gdyż wtedy może powstać siarczek żelaza (FeS).

Autorzy pracy [130] badali, czy można poprawić właściwości tribologiczne smarów plastycznych napełnionych miedzią, napełniając je dodatkowo aktywnym komponentem

tem, który z miedzią może tworzyć związki kompleksowe. Nośnikiem w przygotowywanych kompozycjach były trzy różne smary plastyczne: Ciatim-201, Ciatim-203 i Lita. Składu kompleksotwórczego dodatku o nazwie CA nie ujawniono. Analizowano kompozycje różniące się zawartością obu napełniaczy, których stężenie zmieniało się w przedziałach 7–13% dla miedzi i 0,01–1% wagowych dla dodatku CA. Eksperymenty prowadzono na tribometrze w układzie tarcza–klocek i na aparacie czterokulowym przy stałej prędkości poślizgu i zmiennym obciążeniu. Wykazały one, że kompleksotwórczy dodatek CA istotnie wpływał na polepszenie charakterystyk przeciwiernych i przeciwzużyciowych skojarzeń stalowych. Przykładowo, obciążenie zespawania dla smaru bazowego Lita było $F_z = 1580$ N, dla napełnionego 10% proszku miedzi – $F_z = 1880$ N, a dla podwójnie napełnionego w ilości 10% Cu i 0,1% CA – $F_z = 2110$ N. Przeprowadzono również badania weryfikacyjne na węzłach ślizgowych maszyn roboczych ciężkich. Wykazały one, że analizowane smary (z podwójnym napełniaczem) można stosować przy naciskach do 10 MPa i prędkościach poślizgu do 0,5 m/s. Niestety nie podano wartości nacisku w przypadku smarowania kompozycją z jednym napełniaczem.

W pracy [105] przedstawiono ocenę jakościową i ilościową wpływu dodatków kompleksotwórczych w smarach plastycznych na ich charakterystyki tribologiczne w stosunku do zwykłych napełniaczy metalicznych i smarów bazowych. Jako napełniaczy użyto: miedzi (o maksymalnym wymiarze ziarn ≈ 40 μm), acetyloacetonianu miedzi i acetyloacetonu ($\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCH}_3$), który jest związkiem kompleksotwórczym. Kompozycje przygotowywano na bazie smaru plastycznego Lita. Badania empiryczne prowadzono na dwóch tribometrach: specjalnie skonstruowanej maszynie tarczowej (TMT) przy nacisku $p = 1\text{--}1,5$ MPa, prędkości poślizgu $v = 1,8\cdot 10^{-3}$ m/s i czasie trwania próby $t = 3$ h oraz na standardowym aparacie czterokulowym przy stałej prędkości poślizgu i zmiennym obciążeniu. W przypadku maszyny tarczowej wielkością kryterialną był współczynnik tarcia i zużycie masowe próbek, dla aparatu czterokulowego – obciążenie zespawania i obciążenie krytyczne oraz wskaźnik zużycia. Stwierdzono, że wprowadzenie metalicznego napełniacza do smaru plastycznego zawsze powoduje polepszenie zarówno przeciwiernych, jak i przeciwzużyciowych właściwości, przy czym dodanie proszku miedzi lub acetyloacetonianu miedzi dawało jednakowy efekt. Współczynnik tarcia zmalał o około 10%, a odporność na zużycie zwiększyła się do ok. dwóch razy. Dodatkowe wprowadzenie kompleksotwórczego napełniacza (acetyloacetonu) powodowało dalsze znaczne polepszenie charakterystyk tribologicznych kompozycji – współczynnik tarcia zmalał 1,5–2 razy w porównaniu z tarciami smaru bazowego, a odporność na zużycie zwiększyła się więcej niż 10 razy. Badacze konkludują, że odpowiednio, dobierając pakiet napełniaczy, można racjonalnie polepszać efektywność smarowania smarami plastycznymi

Kużarov i Oniščuk [106] badali wpływ struktury ligandów na przeciwwzrostowe i przeciwzużyciowe właściwości smarów napełnionych miedzią. Kompozycje przygotowywano, dodając do smaru plastycznego 10% wag. proszku miedzi i komplekso-

twórczego związku w ilości 0,0002 mola na 50 g smaru napełnionego miedzią. W charakterze kompleksotwórczych dodatków zastosowano pięć aromatycznych zasad Schiffa, których struktura umożliwia powstawanie kompleksów z miedzią. Eksperymenty prowadzono na aparacie czterokulowym. Wielkościami kryterialnymi w ocenie właściwości smarnych kompozycji było obciążenie zespawania oraz średnica śladu zużycia kulek w próbach wykonanych przy obciążeniu nadanym 400 N w czasie jednej godziny. Autorzy stwierdzili, że wszystkie przyjęte ligandy tworzyły podczas tarcia kompleksowe związki miedzi i dodanie ich do smarów napełnionych miedzią zawsze powodowało poprawę charakterystyk tribologicznych utworzonej kompozycji smarnej.

Przedstawione badania jednoznacznie wskazują, że modyfikowanie smaru plastycznego, odpowiednio dobranym zestawem dwóch napełniaczy, jest bardzo skuteczną metodą zwiększenia efektywności smarowania smarem plastycznym. Na podstawie literatury i badań własnych autora stwierdza się, że modyfikowanie smaru plastycznego jednym smarem stałym powodowało w stosunku do smaru bazowego zwiększenie efektywności smarowania w granicach od kilkunastu do ok. 100%. W przypadku modyfikacji odpowiednim pakietem dwóch napełniaczy ten wzrost może być znacznie większy, niekiedy większy niż suma pojedynczych działań napełniaczy tworzących pakiet. Takie specyficzne oddziaływanie dwóch składników substancji, charakteryzujące się tym, że jest większe od sumy ich oddzielnych działań nazywa się synergią lub synergizmem. Znajdowanie takich napełniaczy, które w procesie tarcia wywołują synergię (synergizm) jest głównym celem badań nad zwiększeniem efektywności smarowania kompozycją smaru plastycznego i smaru stałego jako napełniacza.

9.1. Synergia smarów stałych (napełniaczy) w smarze plastycznym

Słowo synergia pochodzi od greckiego słowa *synergos* – współdziałanie. Według Słownika wyrazów obcych i zwrotów obcojęzycznych, synergia (synergizm) to współdziałanie czynników, skuteczniejsze niż suma ich oddzielnych działań [78]. W Leksykonie Naukowo-Technicznym [112] oraz w Encyklopedii Techniki [45] wyraz synergizm, efekt synergetyczny, definiuje się jako wzajemne wzmocnienie działania dwóch lub kilku substancji występujących razem w jakimś środowisku. Należy podkreślić, że w literaturze tribologicznej pojęciem synergii (synergizmem, efektem synergetycznym) określa się również inne współdziałanie, nie odpowiadające ściśle podanej definicji. W pracy [128] opisano efekt synergetyczny wywołany dodaniem do oleju mineralnego dwualkilodwutiokarbaminianu molibdenu (MoDTC) i dwualkilodwutiofosforanu cynku (ZnDTP). W tym przypadku za kryterium wystąpienia synergizmu przyjęto wartość współczynnika tarcia. Współczynnik ten przy smarowaniu olejem z obydwoma dodatkami (MoDTC + ZnDTP) wynosił ok. 0,04 i był mniejszy od uzyskanych przy smarowaniu tylko z MoDTC (ok. 0,06) i przy oleju z ZnDTP (ok. 0,9). Również w artykule

[127] zostało nazwane synergizmem współdziałanie napełniaczy, które wywołało najmniejsze zużycie. Autorzy ci badali charakterystyki tribologiczne smaru plastycznego napełnionego wodorotlenkiem miedzi ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) i kaprolaktamem ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$). Za dowód istnienia tego zjawiska podano wielkość średnicy śladu zużycia kulek, badanych na aparacie czterokulowym. Średnica ta, przy osiowym obciążeniu równym 1500 N i podczas smarowania kompozycją zawierającą wodorotlenek miedzi wynosiła $d = 0,96$ mm, i gdy użyto smaru z kaprolaktamem $d = 3,9$ mm. Zużycie zaś tych samych kulek, ale smarowanych smarem napełnionym produktem reakcji pomiędzy wodorotlenkiem miedzi a kaprolaktamem wynosiło zaledwie 0,52 mm. Definiowanie synergizmu jako współdziałania napełniaczy, które daje najmniejszą wartość wielkości kryterialnych (np. zużycia, współczynnika tarcia), znajdujemy też w innych pracach, jak np. [32, 129, 139, 167].

Nazwanie synergizmem jeszcze innego współdziałania jak opisanego wyżej, może być praca [157]. Badacze ci analizowali wpływ estru boronu (B-czynnik) i heterocyklicznej mieszanki (H-czynnik) jako napełniaczy oleju bazowego (ciekłej parafiny) na efektywność smarowania utworzonej kompozycji. Testy były prowadzone na aparacie czterokulowym, a za kryterium efektywności służyło obciążenie graniczne. Do celów porównawczych określono też efektywność oleju bazowego z dodatkiem 1% dialkilditiofosforanu cynku (ZDDP). Według autorów jest to powszechnie stosowany dodatek antyutleniający i antyzużyciowy do olejów silnikowych. Autorzy, oprócz stwierdzenia, że kompozycje zawierające (H-czynnik + B-czynnik) są efektywniejsze od kompozycji z ZDDP, uważają, że dodatki te wywołują również synergizm. Ale z porównania podanych w pracy wartości obciążenia granicznego widać, że jego wartość (ok. 705 N) przy działaniu obu dodatków jest dużo mniejsza od sumy ich pojedynczego działania (1280 N) i jest tylko nieznacznie większa (ok. 50 N) od największego obciążenia przy pojedynczym napełniaczu.

Należy jeszcze podkreślić, że w ostatnich latach badacze zajmujący się korozją cierną robią różnicę pomiędzy „synergicznym” a „wspomagającym” działaniem. Przez pojęcie synergia rozumieją oni proces, który wykorzystują do opisu wpływu korozji na zużycie. W pracy [54] przedstawiono wyniki zużycia twardych materiałów (WC-Co) uzyskane na tribometrze ASTMG 65 podczas testów przeprowadzonych w obecności środka korodującego (roztwór H_2SO_4), ścierniwa (piasek kwarcowy + H_2O) oraz ich łącznego działania, tj. środka korodującego plus ścierniwo. Badacze ci synergiją tribokorozji S obliczają z następującej zależności:

$$S = T - W - C, \quad (11)$$

gdzie: W – zużycie uzyskane przy mieszaninie wody i piasku kwarcowego,
 C – zużycie w obecności tylko środka korodującego (roztworu H_2SO_4),
 T – zużycie w obecności działania obu ośrodków.

Również Suoza [161] analizując wpływ erozji i korozji na degradację (zużycie) powłok WC–Co–Cr nanoszonych metodą HVOF (*high velocity oxy-fuel*), całkowite zużycie TVL (*total volume loss*) wyznacza z następującej zależności;

$$TVL = E + C + S, \quad (12)$$

gdzie: E – zużycie erozyjne,

C – zużycie korozyjne,

S – synergia jako współdziałanie (*interaction*) między korozją i erozją.

W ten sam sposób zdefiniowana jest synergia w innych pracach dotyczących korozji czarnej, jak np. w [71, 182, 183].

Uważa się, że w obszarze badań nad modyfikacją smaru plastycznego napelniaczami, współdziałanie użytych napelniaczy można nazwać **synergią (synergizmem)** wtedy, gdy jest spełniony jeden z następujących warunków:

- Wpływ łącznego działania jest większy niż suma oddzielnych działań, dla tych wielkości, dla których szukana jest maksymalna wartość, jak np. obciążenie zespawania, wskaźnik granicznego obciążenia zużycia.
- Współdziałanie jest mniejsze od każdego z pojedynczych działań, dla tych wielkości, dla których poszukiwana jest wartość minimalna, jak np. zużycie, współczynnik tarcia.

Według podanej definicji widać, że modyfikacja smaru plastycznego napelniaczami wywołującymi podczas tarcia synergii (efekt synergetyczny) jest bardzo skuteczną metodą zwiększenia efektywności ich działania. Jak już wspomniano, w literaturze tribologicznej dotyczącej modyfikacji smarów plastycznych są prace omawiające wykorzystanie synergii do zwiększenia skuteczności działania smarów w węzłach ślizgowych pracujących przy tarcu mieszanym, jak np. [86, 87, 104, 105, 106, 127, 128].

Należy mieć na uwadze, że korzystne właściwości napelniaczy smarów nie zawsze sumują się, gdy tworzą kompozycję razem. Działanie takich dodatków, które w smarze z ich udziałem powodują pogorszenie charakterystyk tribologicznych nazywa się **antagonizmem**. Przykładem dodatków wywołujących antagonizm może być acenaftylen (monomer polimeryzacji) i organiczny kompleks siarczkowy z molibdenem. Każdy z nich wprowadzony oddzielnie do smaru powodował wyraźne polepszenie efektywności smarowania. Zastosowanie ich razem w smarze powodowało znaczne pogorszenie charakterystyk tribologicznych utworzonej kompozycji smarowej [41].

Doboru smarów stałych do pełnienia funkcji pakietu napelniaczy, który może rokować nadzieje na zwiększenie efektywności smarowania w wyniku ich synergii należy zawsze dokonywać na podstawie dokładnej analizy ich własności fizykochemicznych oraz mechanizmów działania, gdy są pojedynczymi napelniaczami w smarze plastycznym. Przykładem smarów stałych, które w smarze plastycznym wywołują w procesie tarcia synergii są omówione w dalszej części pracy pakiety PTFE + miedź, lub PTFE + cyna.

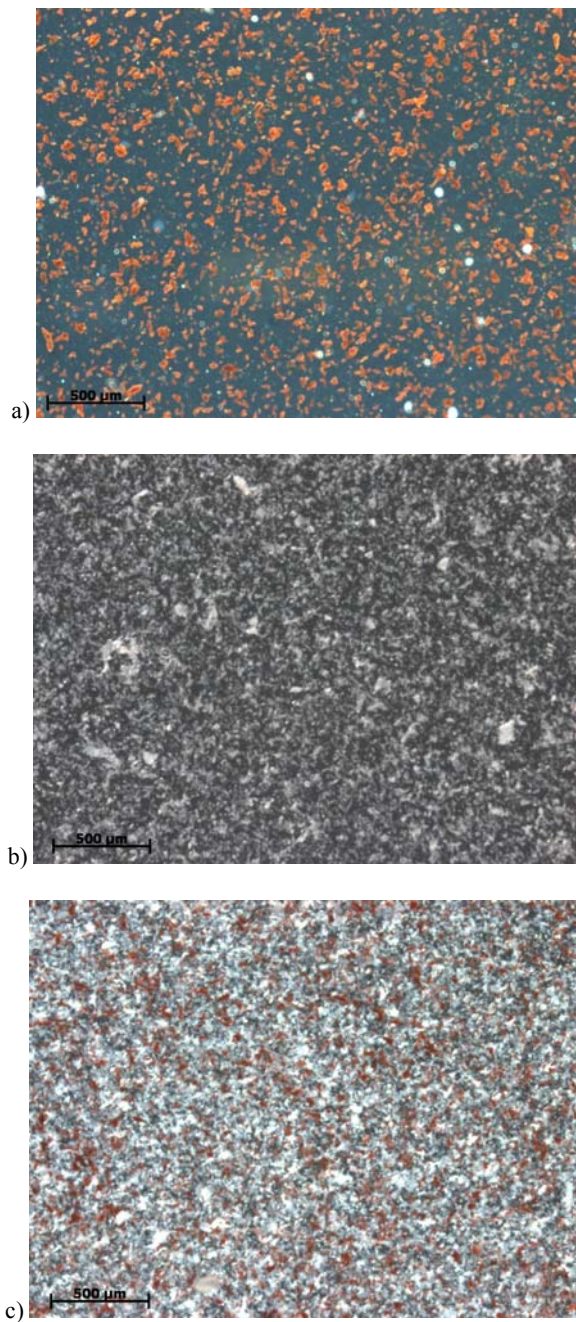
9.2. Efektywność smarowania kompozycją smaru plastycznego z PTFE i miedzią

Wytypowanie proszku miedzi i PTFE do pełnienia funkcji pakietu napelniaczy smaru plastycznego, który rokuje duże prawdopodobieństwo zwiększenia efektywności smarowania kompozycją utworzoną z ich udziałem nie było przypadkowe, lecz wynikało z analizy indywidualnych własności fizykochemicznych tych smarów oraz mechanizmów ich działania jako pojedynczych napelniaczy smaru plastycznego. Cecha miedzi – platerowanie powierzchni była jednoznacznie potwierdzona w badaniach kompozycji smaru plastycznego z jej udziałem. Badania szczegółowe warstw wierzchnich powierzchni smarowanych kompozycjami z miedzią wykazywały zawsze istnienie trwale przylegających warstewek miedzi. Odnośnie do wyboru PTFE, to oglądając powierzchnie współpracy kulek podczas wyznaczania obciążenia zespawania F_z dla smaru napelnionego PTFE zauważono prawidłowość. Polegała ona na tym, że gdy pojawiała się w sąsiedztwie śladu kulki ruchomej nieznaczna zmiana srebrnej barwy na kolor niebieskawy, to w następnym teście przy nieco większym obciążeniu nadanym następowało zespawanie się kulek. Ta zmiana barwy, która jak wiadomo świadczy o wysokiej temperaturze w strefie styku miała działanie inspirujące do następującego rozumowania. Skoro zgodnie z opisem termicznego rozpadu PTFE zachodzącym w temperaturze 500–600 °C (patrz p. 7.5) produktem rozpadu jest między innymi czterofluoroetylen (C_2F_4), – gaz, który charakteryzuje się bardzo dużą reaktywnością [68], to prawdopodobieństwo wystąpienia zjawiska synergizmu jest duże. Gaz ten powinien razem z innymi produktami termicznego rozpadu PTFE wchodzić w reakcję z częścią warstwy smarnej utworzonej przez miedź i tworzyć na powierzchni ślizgowej związki fluoru zwykłe lub kompleksowe, np. z miedzią. Związki te, poprawiając właściwości tribologiczne warstwy granicznej, zwiększą skuteczność smarowania zastosowanej kompozycji smarnej. Poprawność przedstawionego rozumowania zweryfikowano eksperymentalnie. Testy tribologiczne zostały przeprowadzone na standardowym aparacie czterokulowym, z zastosowaniem wytycznych normy PN-76/C-04147 – „Badania własności smarnych olejów i smarów”. Do oceny skuteczności działania badanych kompozycji przyjęto trzy wskaźniki: zużycie kulek mierzone średnicą skaz d , graniczne obciążenie zużycia G_{oz} , oraz obciążenie zespawania F_z . Niekiedy posługiwano się dodatkowym wskaźnikiem – obciążeniem granicznym F_g zdefiniowanym jako największe obciążenie, przy którym nie zachodzi jeszcze zespawanie kulek. Obciążenie to wskazuje poziom największego nacisku, jaki jest w stanie przenieść warstewka smarująca. Analizowano kompozycje z jednym napelniaczem (PTFE lub Cu) oraz z dwoma napelniaczami (PTFE + Cu) dodanymi po 6% wag. każdy. Proszek policzterofluoroetyleny (PTFE) to suspensyjny tarflen o granulacji od 20 do 40 μm . Elektrolityczny proszek miedzi miał ziarna o wymiarach do 40 μm . Smar plastyczny litowy, o nazwie handlowej 1S, był nośnikiem (smarem bazowym) dla przyjętych napelniaczy. Smar ten wykazał w badaniach preselekcyjnych najgorsze właściwości

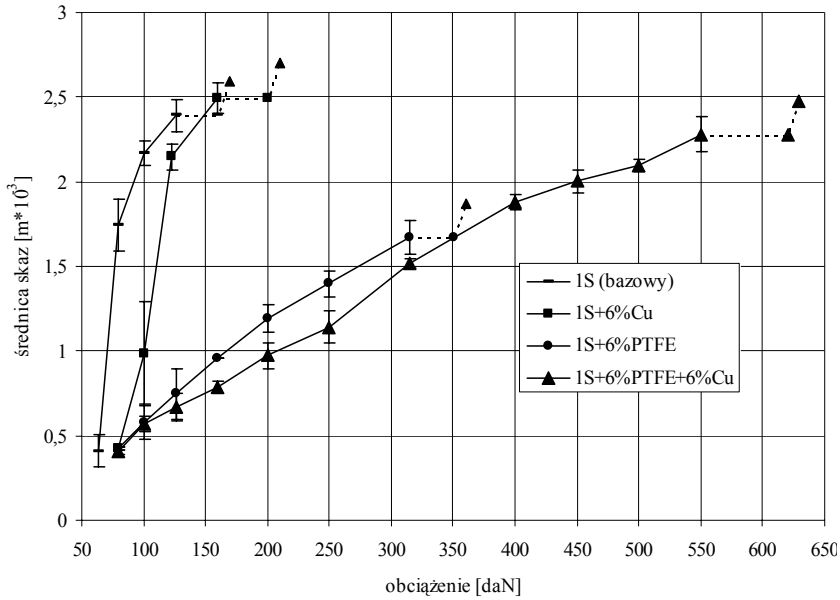
smarne spośród trzech analizowanych smarów przeznaczonych do smarowania łożysk ślizgowych. Kompozycje smarne przygotowywano za pomocą miksera. Odważoną porcję smaru plastycznego i napełniacza mieszano przez 30 minut przy prędkości mieszadła $n = 800$ obr/min. Czas mieszania został ustalony doświadczalnie według kryterium równomiernego rozkładu cząstek napełniacza w nośniku plastycznym. Równomierność tę oceniono wzrokowo, obserwując tworzoną kompozycję pod mikroskopem biologicznym po 10, 20 i 30 minutach mieszania. Zwiększenie czasu mieszania ponad okres 30 minut nie wywoływało zauważalnej poprawy równomierności rozkładu cząstek smaru stałego. Na rysunku 42 pokazano widok gotowych kompozycji z 6% Cu (rys. 42a), z 6% PTFE (rys. 42b) i z 6% PTFE + 6% Cu (rys. 42c). Zestawienie wyników eksperymentu w postaci charakterystyk zużycia kulek od obciążenia ($d = f(F)$), uzyskane przy smarowaniu analizowanymi kompozycjami, 1S + 6% Cu, 1S + 6% PTFE oraz 1S + 6% Cu + 6% PTFE przedstawiono graficznie na rys. 43. Dodatkowo, w celach porównawczych zamieszczono też charakterystykę $d = f(F)$, przy smarowaniu smarem 1S. Wartość obciążenia na rysunku 43, odpowiadająca ostatniemu punktowi linii ciągłej charakterystyki zużycia jest obciążeniem granicznym F_g , a obciążenie zespawania F_z pokazuje początek wektora rysowanego linią kreskową. Obliczone wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} dla tych smarów zilustrowano graficznie na rysunku 44. Wartość wskaźnika G_{oz} dla smaru bazowego 1S była równa zero, ponieważ podczas badań następowało zespawanie kulek w czterech testach na sześć wykonanych. W tabeli 8 przedstawiono wartości wszystkich wielkości kryterialnych przyjętych do oceny efektywności smarowania analizowanymi kompozycjami smarnymi. Dodatkowo obliczono również teoretyczną sumę wartości wielkości kryterialnej (wartości napisane pismem półgrubym), jakiej należałoby się spodziewać po zastosowaniu smaru z dwoma napełniaczami, gdyby w procesie tarcia następowało algebraiczne sumowanie się efektów występujących przy użyciu smaru zmodyfikowanego tylko jednym napełniaczem.

Tabela 8. Porównanie zużycia d , wskaźnika G_{oz} , obciążenia F_g i F_z dla analizowanych kompozycji

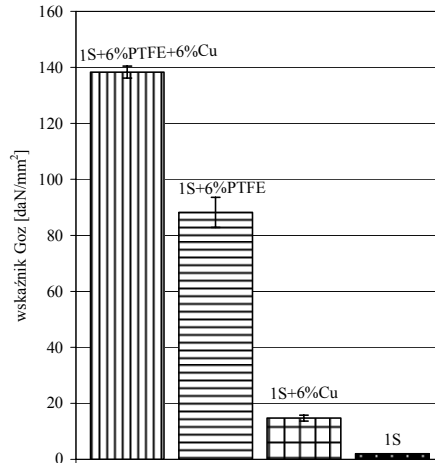
Smear	1S+6% PTFE	1S + 6% Cu	Σ efektów pojedynczych napełniaczy	1S+6%PTFE+6%Cu
Badane parametry				
Wskaźnik G_{oz} [daN/mm ²]	88,2	14,78	102,98	138,3
Obciążenie graniczne F_g [daN]	315	160	475	550
Obciążenie zespawania F_z [daN]	350	200	550	620
Zużycie (średnica skaz) [mm] przy $F = 160$ [daN]	0,96	2,49	3,45	0,78



Rys. 42. Widok kompozycji smaru plastycznego 1S z:
a) 6% Cu, b) 6% PTFE, c) 6% PTFE+6% Cu



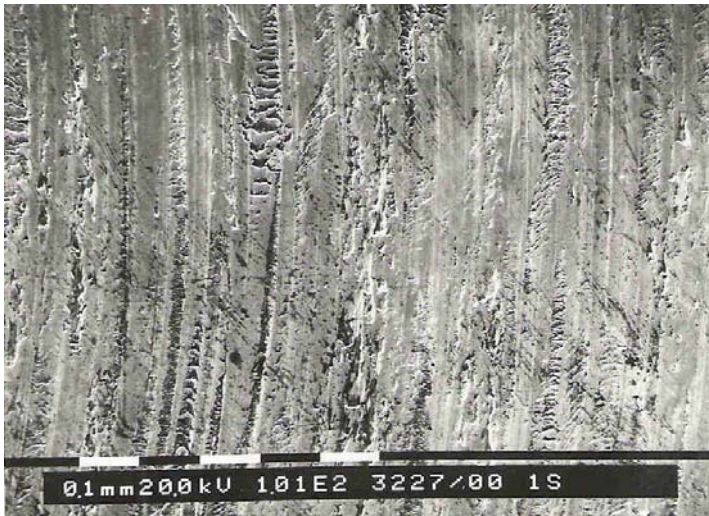
Rys. 43. Zależność zużycia kulek (średnicy skaz) od obciążenia przy smarowaniu badanymi kompozycjami smarnymi



Rys. 44. Wskaźnik granicznego obciążenia zużycia G_{oz} przy smarowaniu badanymi kompozycjami smarnymi

Przedstawione wyniki G_{oz} , F_z , F_g i zużycia kulek d potwierdzają wystąpienie synergii badanych napęlniaczy w smarze plastycznym w procesie tarcia stalowych skojarzeń ślizgowych. Na przykład, wartość granicznego obciążenia F_g przy smarowaniu kompozycją z kombinacją napęlniaczy PTFE lub miedzi (rys. 43, tab. 8) wynosi: 160 daN dla napęlnienia miedzią, 315 daN dla modyfikacji PTFE oraz 550 daN dla kompozycji

z PTFE i miedzią. Widać zatem (tab. 8), że algebraiczna suma granicznych obciążeń dla smarów z jednym napełniaczem (475 daN) jest mniejsza od wartości otrzymanej przy zastosowaniu kompozycji z ich połączeniem (550 daN). Współdziałanie takie zgodnie z podaną wcześniej definicją (warunek 1) nazywa się synergią (synergizmem). Relacja ta zachodzi także gdy za kryterium oceny służy obciążenie zespawania F_z (tab. 8) lub wskaźnik granicznego zużycia G_{oz} (tabl. 8). To specyficzne współdziałanie przyjętych napełniaczy można wykazać także na przykładzie zużycia kulek (średnicy skaz). Ze względu na to, że zużycie jest wielkością kryterialną, dla której poszukuje się wartości minimalnej, to zgodnie z przyjętą wcześniej definicją (p. 9.1), wystąpienie synerгии wymaga spełnienia warunku drugiego. Dla analizowanych kompozycji jest on też spełniony. Zużycie przy obciążeniu 160 daN (tab. 8) wynosi: dla kompozycji z miedzią – 2,49 mm, dla smaru napełnionego PTFE – 0,96 mm i przy smarowaniu kompozycją z PTFE+Cu – 0,78 mm. Jest ono wyraźnie mniejsze od każdego występującego przy smarowaniu kompozycją z ich pojedynczym udziałem. Wyniki te jednoznacznie pokazują, że proszki PTFE i miedzi, jako napełniacze smaru plastycznego, wywołują w procesie tarcia synergię przeciwwzartarciową i przeciwzużyciową. Jak bardzo skutecznym sposobem zwiększania efektywności smarowania smaru plastycznego jest modyfikowanie go pakietem napełniaczy proszku PTFE i proszku miedzi mogą ilustrować widoki powierzchni tarcia powierzchni ślizgowych smarowanych tego typu kompozycjami. Na rysunku 45 przedstawiono widok powierzchni tarcia kulki po pracy przy obciążeniu $F = 126$ daN i smarowanej smarem plastycznym nienapełnionym, a na rysunku 46 smarowanej kompozycją z 6% miedzi. Obciążenie 126 daN jest graniczne dla smaru plastycznego 1S nienapełnionego (bazowego, rys. 43).



Rys. 45. Widok powierzchni kulki stalowej po pracy przy obciążeniu $F = 126$ daN, smarowanej smarem plastycznym nienapełnionym – pow. $\times 101$



Rys. 46. Widok powierzchni kulki stałej po pracy przy obciążeniu $F = 126$ daN, smarowanej kompozycją z 6% Cu – pow. $\times 101$



Rys. 47. Widok powierzchni kulki stałej po pracy przy obciążeniu $F = 500$ daN, smarowanej kompozycją z 6%PTFE+6% Cu – pow. $\times 101$

Na rysunku 47 przedstawiono taką samą powierzchnię, ale dla kontrastu (uwidocznienia różnic) po pracy przy obciążeniu $F = 500$ daN i smarowanej kompozycją z 6% PTFE + 6% Cu. Zdjęcia tych powierzchni zostały wykonane w opcji elektronów wtórnych (SE), dzięki czemu odzwierciedlają one dokładnie ich topografię. Z porównania widać, że kulka smarowana kompozycją z 6% PTFE + 6% Cu (rys. 47) ma powierzch-

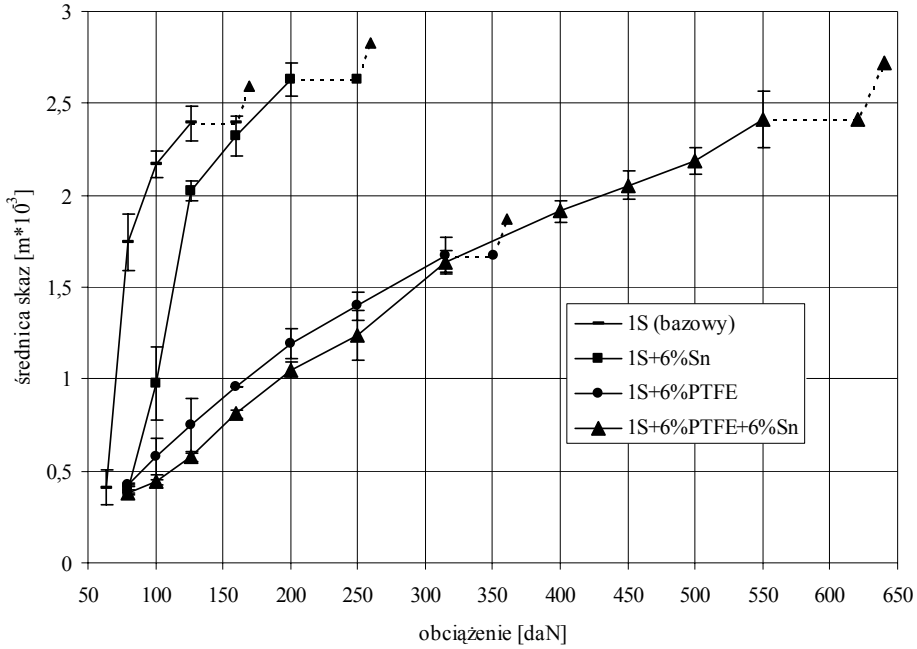
nię mniej zniszczoną od pozostałych, pomimo że pracowała przy obciążeniu aż czterokrotnie większym.

Na podstawie otrzymanych wyników eksperymentu można stwierdzić, że napełnienie litowego smaru plastycznego 1S proszkiem PTFE i miedzi wywołuje w procesie tarcia stalowych powierzchni synergii ze względu na charakterystyki tribologiczne. Widać również, że modyfikowanie właściwości smarnych smarów plastycznych napełniaczami, wywołującymi w procesie tarcia synergizm, jest bardzo skuteczną metodą polepszania ich efektywności smarowania. Obciążenie zespawania, które charakteryzuje wytrzymałość warstwy granicznej smaru na rozerwanie, jest przy smarowaniu kompozycją z PTFE i miedzią ponad 3 razy większe od zmierzonego, gdy smar jest napełniony tylko miedzią, i prawie dwukrotnie większe w stosunku do smaru zmodyfikowanego tylko proszkiem PTFE.

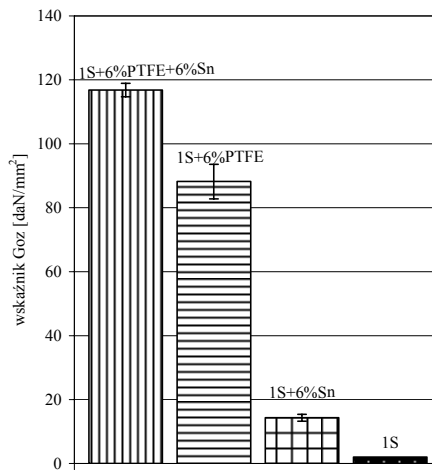
9.3. Efektywność smarowania kompozycją smaru plastycznego z PTFE i cyną

Cechą wspólną cyny i miedzi jest platerowanie współpracujących powierzchni smarowanych kompozycją smaru plastycznego z jej udziałem. Zdolność cyny do tworzenia związków kompleksowych została stwierdzona w badaniach opisanych w pracy [41]. Kompleks powstawał w roztworze uwodnionego roztworu chlorku cyny ($\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i alkoholu o masie cząsteczkowej 90. Metodą pomiaru dynamicznego współczynnika lepkości, w zależności od stężenia soli cyny w roztworze, zostało wykazane, że powstawanie kompleksu cyny zachodzi po osiągnięciu ściśle określonego jej stężenia. Wymienione czynniki pozwoliły postawić tezę, że pakiet PTFE i cyny dodany do smaru plastycznego będzie w procesie tarcia w obecności powstałej kompozycji wywoływał synergii efektywności smarowania. W celu potwierdzenia jej prawdziwości został przeprowadzony stosowny eksperyment [86]. Użyty w nim tribometr oraz warunki i metody były takie same jak przy określaniu efektywności smarowania kompozycją z pakietem PTFE i miedzi. Nieco większa niż w przypadku miedzi była tylko ziarnistość cyny (ok. $63 \mu\text{m}$).

Zestawienie wyników eksperymentu w postaci charakterystyk zużycia kulek od obciążenia ($d = f(F)$), uzyskane przy smarowaniu analizowanymi kompozycjami, 1S + 6% Sn, 1S + 6% PTFE oraz 1S + 6% Sn + 6% PTFE, przedstawiono graficznie na rysunku 48. Dodatkowo, w celach porównawczych zamieszczono charakterystykę tribologiczną przy smarowaniu smarem 1S, który był bazą dla przygotowywanych kompozycji smarnych. Obliczone wartości wskaźnika granicznego obciążenia zużycia G_{oz} zilustrowano na rysunku 49. W tabeli 9 przedstawiono wartości przyjętych wielkości kryterialnych dla analizowanych kompozycji. Dodatkowo obliczono również sumę (wartości napisane pismem pogrubionym), jakiej należałoby się spodziewać po zastosowaniu smaru z dwoma napełniaczami, gdyby w procesie tarcia następowało algebraiczne sumowanie się efektów występujących przy użyciu smaru zmodyfikowanego tylko jednym napełniaczem.



Rys. 48. Zależność zużycia kulek (średnicy skaz) od obciążenia przy smarowaniu badanymi kompozycjami smarnymi



Rys. 49. Wskaźnik granicznego obciążenia zużycia G_{oz} , przy smarowaniu badanymi kompozycjami

Przedstawione wartości G_{oz} , F_z , F_g i zużycia kulki d potwierdzają jednoznacznie wystąpienie synergii badanych napelniaczy w procesie tarcia stalowych powierzchni, ze względu na efektywność smarowania. Wartość granicznego obciążenia F_g przy sma-

rowaniu kompozycją z kombinacją napelniaczy PTFE i cyny (rys. 48, tab. 9) wynosi: 200 daN dla napelnienia cyną, 315 daN dla modyfikacji PTFE oraz 550 daN dla kompozycji z PTFE i cyną. Widać zatem (tabl. 9), że algebraiczna suma granicznych obciażeń dla smarów z jednym napelniaczem (515 daN) jest mniejsza od wartości otrzymanej przy zastosowaniu kompozycji z ich połączeniem (550 daN). Wiadomo, współdziałanie takie nazywa się synergią (synergizmem). Nierówność ta zachodzi także, gdy za kryterium oceny efektywności smarowania będzie wzięte obciążenie zespawania F_z lub wskaźnik granicznego zużycia G_{oz} (tabl. 9).

Tabela 9. Porównanie zużycia d , wskaźnika G_{oz} , obciążenia F_g i F_z dla analizowanych kompozycji

Badane parametry \ Smar	1S + 6% PTFE	1S + 6% Sn	Σ efektów pojedynczych napelniaczy	1S + 6% PTFE + 6%Sn
Wskaźnik, G_{oz} [daN/mm ²]	88,2	15,32	103,52	116,8
Obciążenie graniczne, F_g [daN]	315	200	515	550
Obciążenie zespawania, F_g [daN]	350	250	600	620
Zużycie (średnica skaz) [mm], przy $F = 200$ daN	1,2	2,63	1,2	1,0

Synergię przyjętych napelniaczy można wykazać także na przykładzie zużycia kulek (średnicy skaz). Na przykład zużycie przy obciążeniu 200 daN (tabl. 9) wynosiło: dla kompozycji z cyną – 2,63 mm, dla smaru napelnionego PTFE – 1,2 mm, a podczas smarowania kompozycją z PTFE + Sn – 1 mm. Jest to dowód prawdziwości postawionej wcześniej tezy, że proszki PTFE i cyny zastosowane jako napelniacze smaru plastycznego wywołują w procesie tarcia synergizm przeciwzatarciowy i przeciwzużyciowy. Można stwierdzić, że napelnianie smaru plastycznego pakietem smarów stałych, wywołujących w procesie tarcia synergię ze względu na efektywność smarowania, jest obecnie najbardziej perspektywicznym sposobem ich modyfikacji.

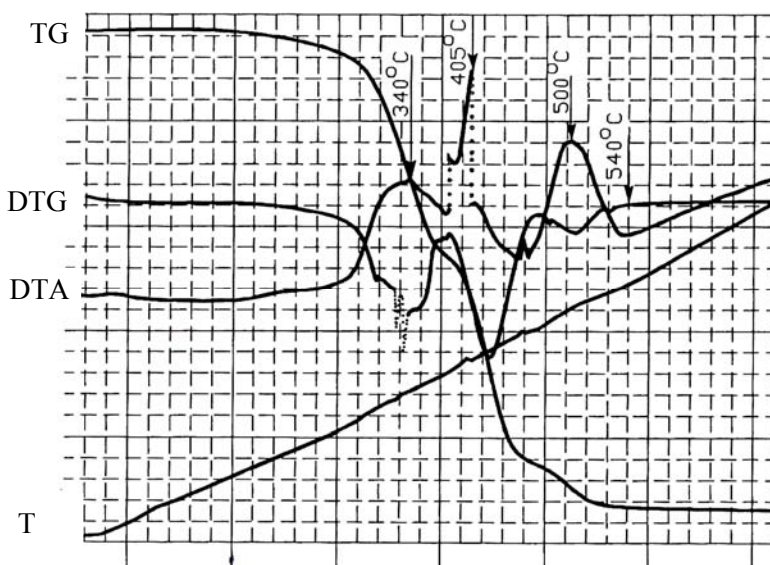
10. Mechanizm smarowania kompozycją smaru plastycznego z PTFE i miedzią lub PTFE i cyną

Analizując literaturę tribologiczną na temat modyfikacji smaru plastycznego napełniaczami widać, że najczęściej funkcję napełniacza pełni, oprócz grafitu i dwusiarczku molibdenu, również PTFE i miedź. Mechanizm zwiększenia efektywności smarowania smarem plastycznym przez napełnienie go jednym z tych napełniaczy jest poznany i opisany w literaturze, np. [18, 21, 42, 60, 73, 156]. Mechanizm ten, najogólniej ujmując zagadnienie, polega na wytworzeniu w procesie tarcia na współpracujących powierzchniach cieniutkiej warstewki silnie związanej fizycznie lub chemicznie z podłożem, charakteryzującej się małą wytrzymałością na ścinanie oraz dużą plastycznością i wytrzymałością cieplną. Działanie napełniacza w węzle ślizgowym jest podwójne: po pierwsze – wypełniając nierówności na współpracujących powierzchniach – zwiększa rzeczywistą powierzchnię styku, zmniejszając tym samym naciski jednostkowe, po drugie – tworząc cienkie warstewki – chroni trące się powierzchnie przed bezpośrednim stykiem, a podczas ich ruchu względnego zapewnia przesuw w obszarze tych warstewek.

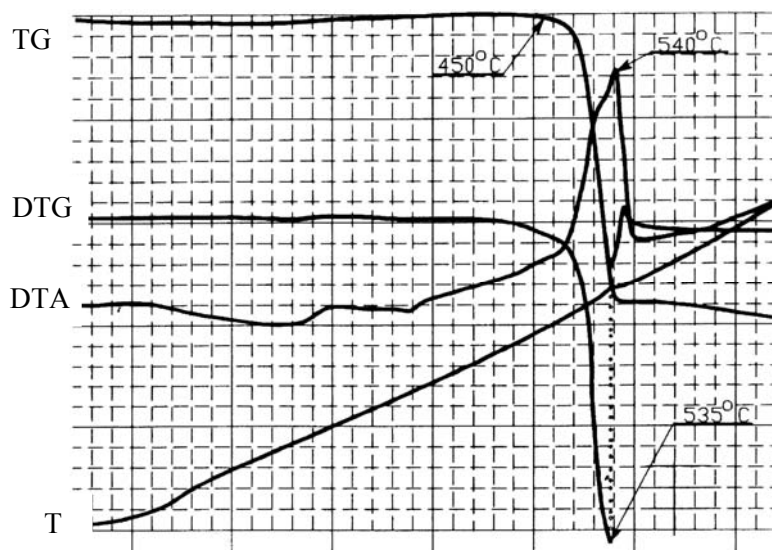
Brak w literaturze tribologicznej informacji o mechanizmie synergii dwóch napełniaczy w smarze plastycznym był powodem podjęcia przez autora prac nad jego wyjaśnieniem. Punktem wyjścia w dociekaniach nad mechanizmem synergii PTFE i miedzi w smarze plastycznym podczas tarcia mieszanego było przyjęcie założenia, że źródłem tego współdziałania (synergii) jest termiczny rozpad PTFE. Sądzi się, że skoro produktem termicznego rozpadu PTFE jest między innymi czterofluoroetylen (C_2F_4) – gaz, który charakteryzuje się bardzo dużą reaktywnością, to prawdopodobieństwo wystąpienia zjawiska synergii jest duże. Gaz ten ze względu na tę bardzo dużą reaktywność powinien razem z innymi produktami termicznego rozpadu PTFE wchodzić w reakcję z częścią warstwy smarnej utworzonej przez miedź i tworzyć na powierzchni ślizgowej związki fluoru zwykłe lub kompleksowe. W celu potwierdzenia słuszności tego poglądu zostały przeprowadzone badania składu chemicznego powierzchni tarcia kulek z testów tribologicznych wykonanych na aparacie czterokulowym oraz substancji po termicznej analizie różnicowej (DTA) analizowanych kompozycji smarnych. Aby mieć pewność, że wymienione związki fluoru powstają na skutek termicznego rozpadu PTFE, przeprowadzono następujący dowód: smar zmodyfikowany dwoma napełniaczami, tj. PTFE i miedzią został poddany termicznej analizie różnicowej (DTA) w zakresie temperatury od 20 do 700 °C. Przyjęcie w DTA górnej temperatury 700 °C dawało

pełną gwarancję całkowitego rozpadu PTFE, gdyż następuje on w zakresie temperatury od 500 do 600 °C [68]. Rejestrowano krzywe T, TG, DTA i DTG. Następnie substancję pozostałą po analizie termicznej poddano mikroanalizie rentgenowskiej, celem określenia jej składu chemicznego. Na rysunku 50 pokazano otrzymane krzywe analizy termicznej smaru napełnionego 6% PTFE + 6% Cu. Również poddano analizie termicznej mieszaninę (w stosunku masowym 1:1) samego proszku PTFE oraz Cu (rys. 51). Wyeliminowano w ten sposób zakłócający wpływ smaru plastycznego na przebieg krzywej termogravimetrycznej ilustrującej zmianę masy w funkcji temperatury.

Jak widać z rysunku 51, pojawiający się w temperaturze 450 °C gwałtowny spadek masy analizowanej próbki potwierdza proces termicznego rozpadu PTFE, a towarzyszący mu silny efekt cieplny w temperaturze 540 °C świadczy, że równocześnie zachodzi reakcja egzotermiczna pomiędzy produktami tego rozpadu a miedzią. Wystąpienie w temperaturze 535 °C minimum na różniczkowej krzywej termogravimetrycznej (DTG) wskazuje, że zachodząca reakcja ma w tej temperaturze swoje maksimum. Jak widać z rysunku 50, obecność smaru plastycznego powoduje wystąpienie trzech efektów egzotermicznych w reakcjach pomiędzy produktami rozpadu PTFE, a składnikami smaru plastycznego. Koniec tych reakcji, podobnie jak w analizie mieszaniny samych napełniaczy, zachodzi również w temperaturze ok. 540 °C.



Rys. 50. Krzywe analizy termicznej smaru napełnionego 6% PTFE + 6% Cu. T – krzywa temperaturowa, TG i DTG – krzywa termogravimetryczna i jej różniczka, DTA – krzywa termicznej analizy różnicowej



Rys. 51. Krzywe analizy termicznej mieszanki (w stosunku 1:1) proszku PTFE + Cu.
T – krzywa temperaturowa, TG i DTG – krzywa termogravimetryczna i jej różniczka,
 DTA – krzywa termicznej analizy różnicowej

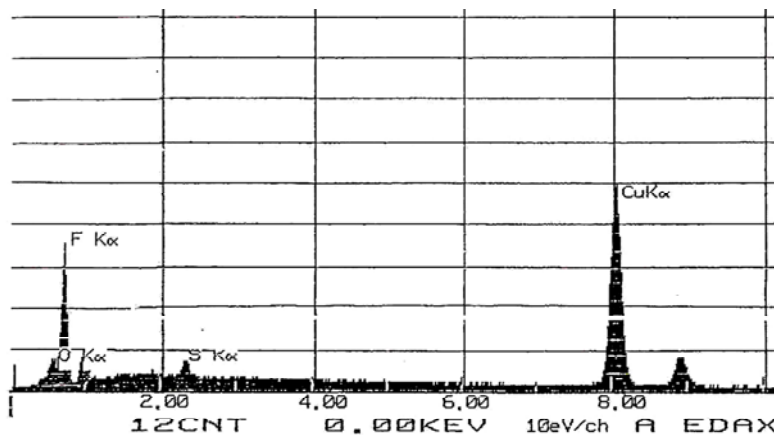
W celu identyfikacji pierwiastków (głównie fluoru i miedzi), wchodzących w skład substancji po analizie termicznej, została ona poddana mikroanalizie rentgenowskiej. Skład chemiczny powierzchni tarcia kulek oraz substancji po przeprowadzonej analizie DTA został określony metodą mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją energii promieniowania (mikroanalizator EDAX 9800). Na rysunku 52 pokazano wygląd substancji z analizy DTA, położenie krzyża wskazuje miejsce mikroanalizy rentgenowskiej. Widma charakterystycznego promieniowania z analizowanych substancji przedstawiono na rysunkach 53 i 54. Widoczny w każdej analizie intensywny pik fluoru $F_{K\alpha}$ wspólnie z refleksami miedzi, świadczy jednoznacznie, że analizowane substancje zawierają związki fluoru z miedzią. Występujący zawsze tlen pozwala przypuszczać, że istnieją też tlenki miedzi. Jest również siarka, ale tylko w przypadku badania substancji pochodzących z pozostałości po smarach z dwoma napełniaczami (rys. 53).

To, że siarka pojawiała się tylko wtedy, gdy badane produkty pochodziły z analizy DTA smaru napełnionego PTFE i miedzią, spowodowała konieczność przeprowadzenia dalszych badań w celu uściślenia przyczyn synergizmu badanych napełniaczy w smarze. Można bowiem, ze względu na prawdopodobieństwo tworzenia się dodatkowo innych, poza fluorem związków na współpracujących powierzchniach, przy smarowaniu kompozycjami z dwoma napełniaczami (PTFE + Cu) wnioskować, że dobre właściwości smarne tych kompozycji są efektem powstawania nie związków fluoru, lecz tych innych, np. związków siarki powstających z siarki pochodzącej z oleju bazowego. Wiadomo, że siarka i niektóre jej związki są stosowane do polepszania smarność olejów

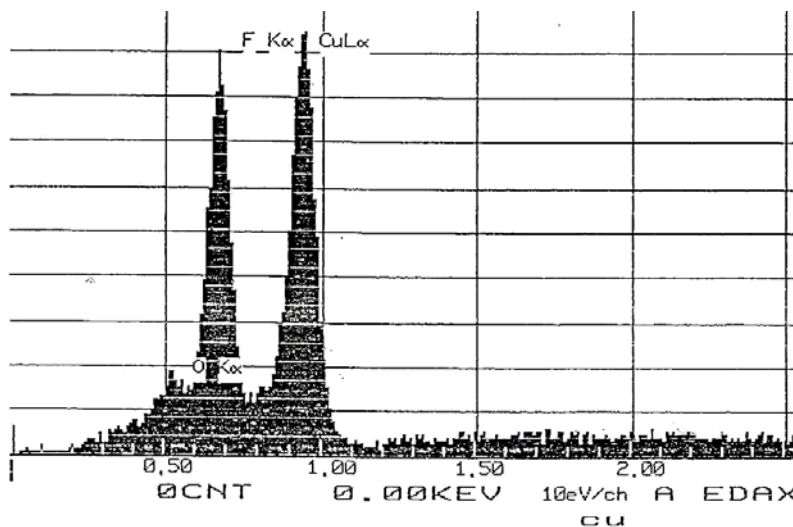


Rys. 52. Wygląd pozostałości po termicznej analizie różnicowej z: a) mieszaniny PTFE + Cu, b) kompozycji z 6% PTFE + 6% Cu

i smarów plastycznych. Zbadanie składu chemicznego warstw wierzchnich kulek smarowych kompozycją z metalicznym napełniaczem (Cu) oraz kompozycją z PTFE + Cu pozwoli dokładniej ustalić źródło dużej efektywności smarowania kompozycji z dwoma napełniaczami.



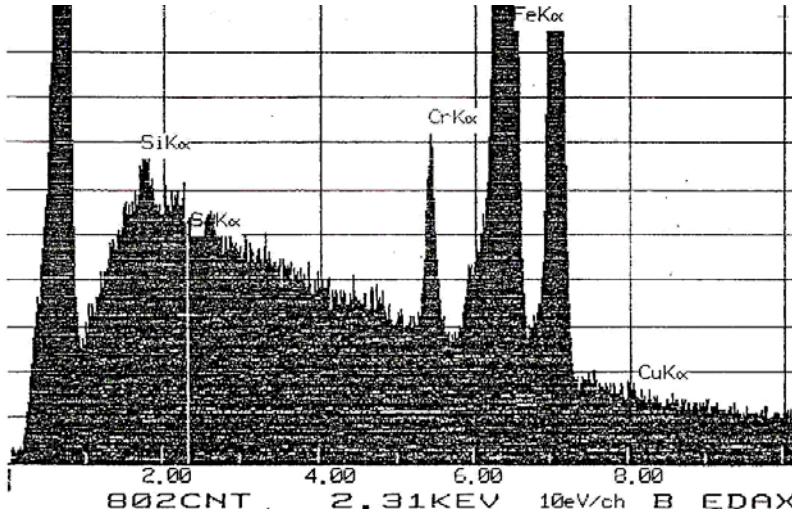
Rys. 53. Widmo charakterystycznego promieniowania z pozostałości po termicznej analizie różnicowej kompozycji z 6% PTFE + 6% Cu



Rys. 54. Widmo charakterystycznego promieniowania z pozostałości po termicznej analizie różnicowej mieszaniny proszków PTFE i Cu

Mikroanalizie rentgenowskiej zostały poddane współpracujące powierzchnie kulek stałych i ruchomych, które pracowały przy obciążeniach: $F = 500$ daN, gdy smar był napełniony PTFE + Cu oraz $F = 126$ daN dla pozostałych smarów. Obciążenie 500 daN jest tylko o 50 daN mniejsze od obciążenia granicznego dla kompozycji z dwoma napełniaczami (rys. 43). W związku z tym, daje ono gwarancję iż związki istniejące na tych powierzchniach są wynikiem oddziaływania obydwu napełniaczy, gdyż granicą skuteczności działania (obciążeniem granicznym) kompozycji z PTFE jest obciążenie 315 daN, a dla smarów napełnionych proszkiem miedzi – 160 daN. Natomiast obciąż-

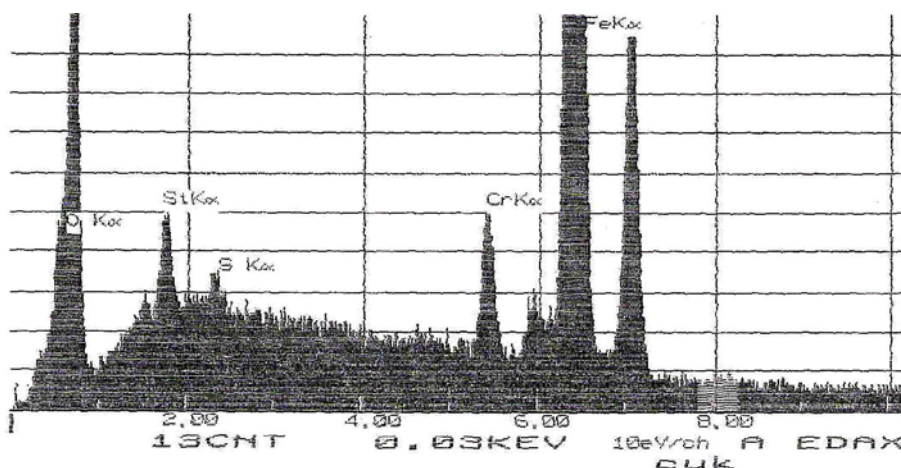
żenie 126 daN jest granicznym dla smaru 1S nienapełnionego (rys. 43). Na rysunku 55 przedstawiono widmo charakterystycznego promieniowania z powierzchni kulki niepracującej, stanowiącej wzorec w dalszych analizach. Na powierzchni tej nie stwierdzono obecności tlenu i miedzi. Siarka była w ilości śladowej. Biały kursor pokazuje miejsce jej występowania ($S_{K\alpha} = 2,307 \text{ keV}$). Polska norma PN83/H-84041 dopuszcza w stali 100Cr6, z której są wykonane kulki, maksymalną zawartość siarki 0,02%.



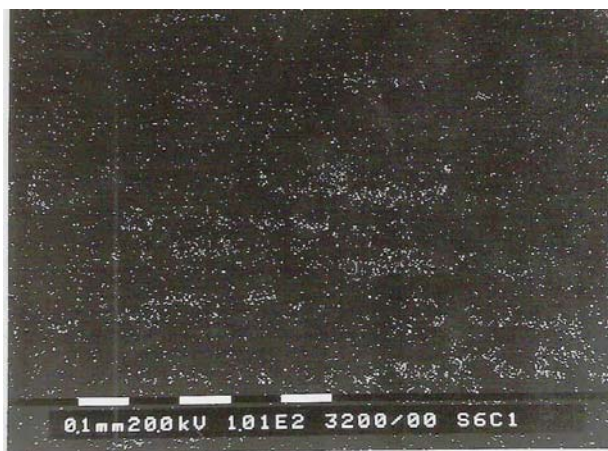
Rys. 55. Widmo charakterystycznego promieniowania z niepracującej powierzchni kulki

Analizy powierzchni kulki stałej i ruchomej smarowanej smarem plastycznym nie napełnionym wykazały w stosunku do powierzchni wzorcowej (rys. 55) obecność tlenu i większej ilości siarki. Zawartość tych pierwiastków była zmienna i wynosiła w procentach wagowych (WT): tlenu od 0 do ok. 10 % i siarki od 0,22 do 0,5%. Przykładowe widma charakterystycznego promieniowania z tych analiz przedstawiono na rysunku 56. Analiza ilościowa odpowiadająca temu widmu wykazała tlenu 9,36% i siarki 0,5%. Występująca tu siarka pochodziła zapewne od siarczku żelaza FeS utworzonego na powierzchni w wyniku jej oddziaływań ze składnikami smaru plastycznego.

Na rysunku 57 przedstawiono rozkład miedzi na powierzchni tarcia kulki stałej smarowanej kompozycją z 6% Cu. Przedstawiony rozkład dotyczy powierzchni tarcia o wymiarach ok. $1,2 \times 1,0 \text{ mm}$. Jak widać, rozkład atomów miedzi jest bardzo nierównomierny, występują duże skupiska i miejsca o bardzo małym ich zagęszczeniu. Mikroanaliza wykazała, że miedzi w miejscach zagęszczonych jest ok. 80–90%, a w mało zagęszczonych tylko ok. 1–2%. Analizy przeprowadzone w różnych miejscach kulki stałej nie wykryły punktu świadczącego o braku ciągłości w powstałej warstewce miedzi.

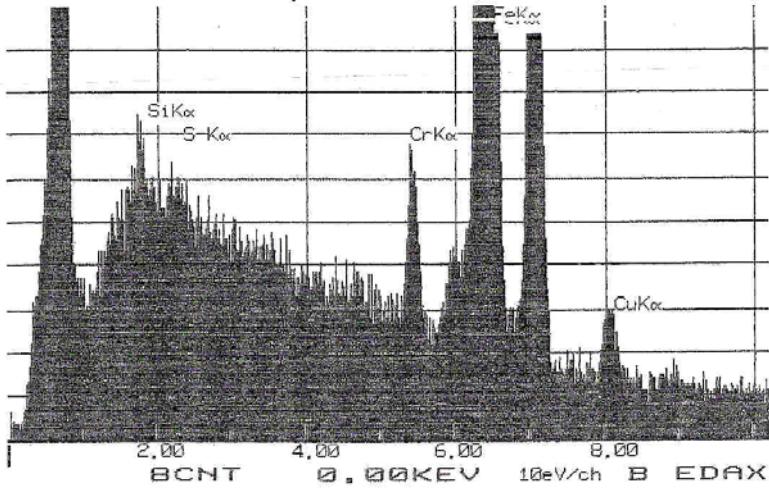


Rys. 56. Widmo charakterystycznego promieniowania z powierzchni kulki smarowanej smarem plastycznym nienapełnionym

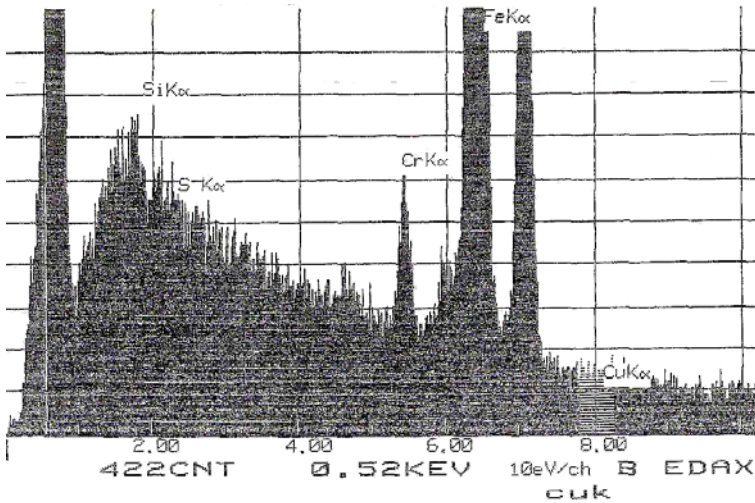


Rys. 57. Rozkład miedzi na powierzchni tarcia kulki stałej smarowanej kompozycją z 6% Cu

Na rysunku 58 przedstawiono widmo charakterystycznego promieniowania mało zagęszczonego obszaru na mapie rozkładu atomów Cu (rys. 57). Analiza ilościowa w tym punkcie wykazała (WT): miedzi – 1,85% i siarki – 0,25%. Natomiast analizy z powierzchni kulki ruchomej wykazały bardzo nieliczne przerwania w platerującej warstewce miedzi. Na rysunku 59 przedstawiono widmo charakterystycznego promieniowania z takiego miejsca. Odpowiadająca temu zapisowi analiza ilościowa nie wykazała obecności zarówno miedzi jak i siarki. Dodatkowo na rysunku 60 zilustrowano przykładowe widma analiz z innych punktów powierzchni nieruchomych kulek smarowanych kompozycją z miedzią. Analiza ilościowa dla widma z rys. 60a wykazała (%WT): Cu = 3,22%, S = 0,79%, O = 7,89%, a dla widma z rys. 60b – Cu = 87,51% i S = 0,78%.

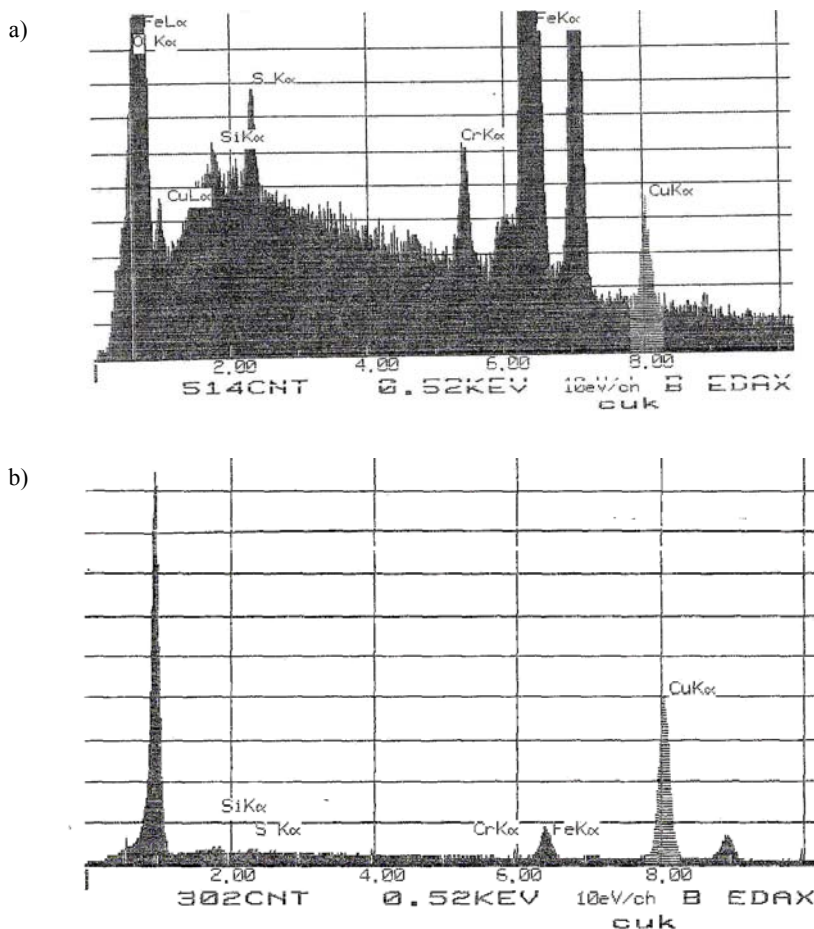


Rys. 58. Widmo charakterystycznego promieniowania z obszaru małego zagęszczenia atomów miedzi na kulce stałej



Rys. 59. Widmo charakterystycznego promieniowania z obszaru małego zagęszczenia atomów miedzi na kulce ruchomej

Wykonane analizy powierzchni smarowanych kompozycją z Cu wykazały, że warstewki platerujące są zmiennej grubości i niekiedy pojawiają się w nich przerwania. Widać również, że z miedzią występuje zawsze siarka oraz niekiedy tlen.



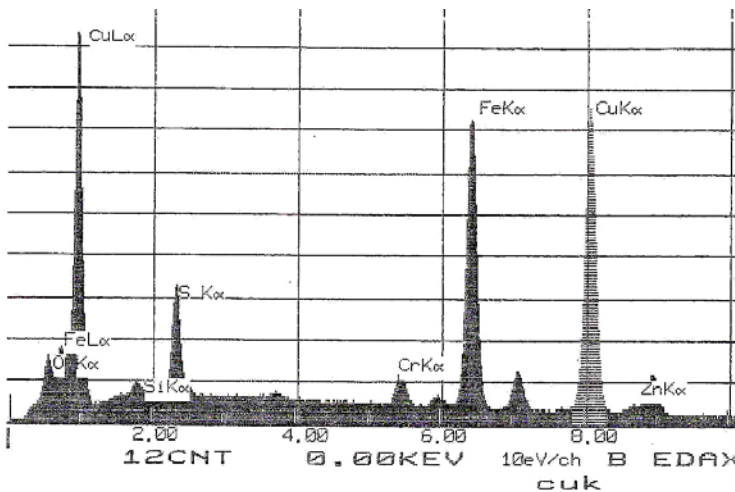
Rys. 60. Przykłady widm z innych punktów powierzchni smarowanych kompozycją z Cu:
a) kulka stała, b) kulka ruchoma

Na rysunku 61 pokazano rozkład miedzi na powierzchni tarcia kulki stałej smarowanej kompozycją z 6% PTFE + 6% Cu. Dla kulki ruchomej rozkład Cu jest podobny. Przedstawiona mapa obejmuje powierzchnię tarcia o wymiarach ok. 1,2×1,0 mm. W stosunku do rozkładu wykonanego przy smarowaniu smarem napełnionym tylko miedzią (rys. 57) zauważa się bardziej równomierny rozkład atomów miedzi – jest mniej dużych ich skupisk. Na przykład, na rysunku 62 przedstawiono widmo charakterystyczne promieniowania ze skupiska atomów miedzi na mapie z rysunku 61. Tu stwierdzono, obok miedzi, dodatkowo obecność siarki i tlenu. Analiza ilościowa (WT) wykazała, że miedzi jest 52,4%, tlenu 12,2% i siarki 5,09%. Na rysunku 63 zilustrowano widmo charakterystyczne promieniowania z obszaru o mniejszym zagęszczeniu atomów Cu. W tym punkcie powierzchni tarcia jest miedź i siarka w znacznie mniejszej ilości: Cu = 1,9%, a S = 0,75%. Na rysunkach 64 i 65 pokazano przykładowo po

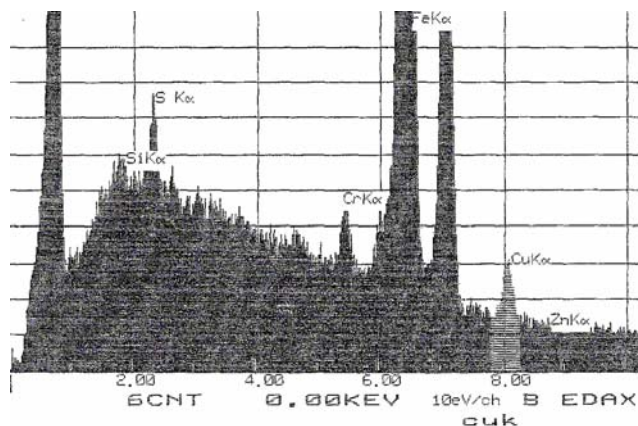
jednym widmie charakterystycznego promieniowania z obszaru o większym (rys. 64) i mniejszym (rys. 65) zagęszczeniu atomów miedzi na ścieżce tarcia kulki ruchomej. W obu analizowanych miejscach jest miedź i siarka, a w obszarze skupiska atomów miedzi pojawia się dodatkowo tlen. Analiza ilościowa (WT) odpowiadająca zapisowi z rysunku 64 wykazała, że miedzi jest 51,2%, siarki 3,1% i tlenu 15,7%. W obszarze mniejszego zagęszczenia (rys. 65) stężenie miedzi i siarki było dużo mniejsze i wynosiło: Cu = 1,45% i S = 0,33%.



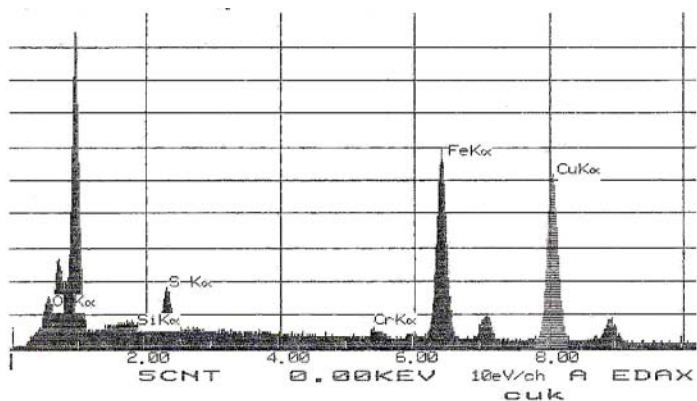
Rys. 61. Rozkład miedzi na powierzchni tarcia kulki stałej smarowanej kompozycją z 6% PTFE + 6% Cu



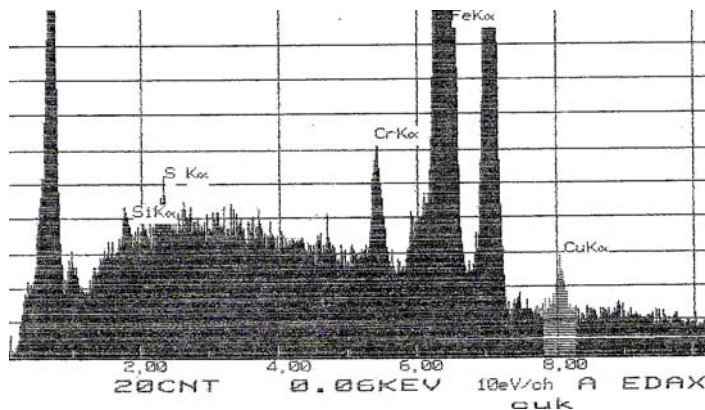
Rys. 62. Widmo charakterystycznego promieniowania z obszaru dużego zagęszczenia atomów miedzi na kulce stałej



Rys. 63. Widmo charakterystycznego promieniowania z obszaru małego zagęszczenia atomów miedzi na kulce stałej

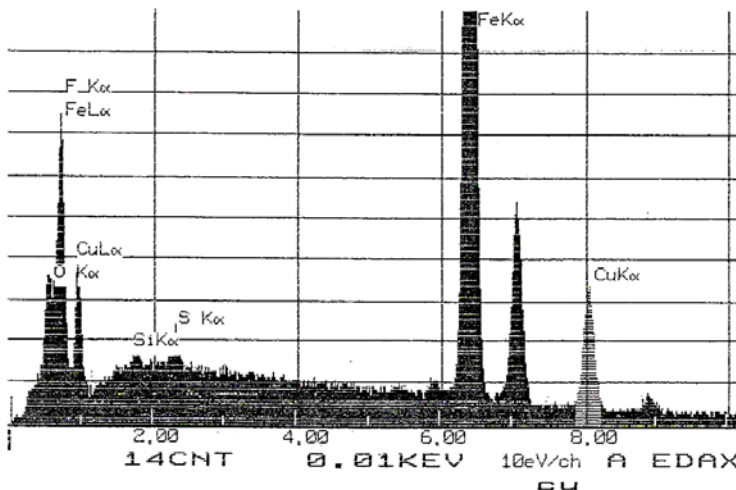


Rys. 64. Widmo charakterystycznego promieniowania z obszaru dużego zagęszczenia atomów miedzi na kulce ruchomej

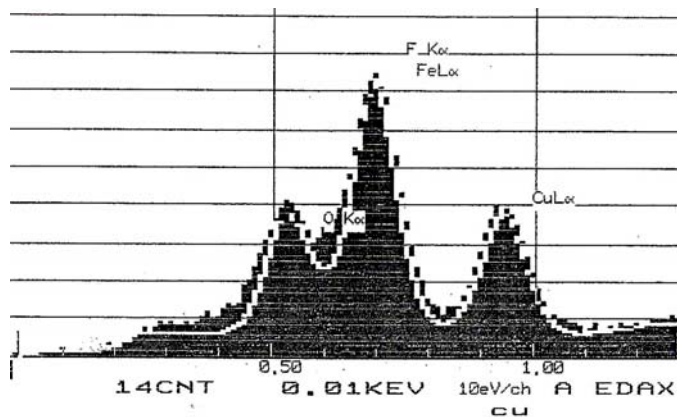


Rys. 65. Widmo charakterystycznego promieniowania z obszaru małego zagęszczenia atomów miedzi na kulce ruchomej

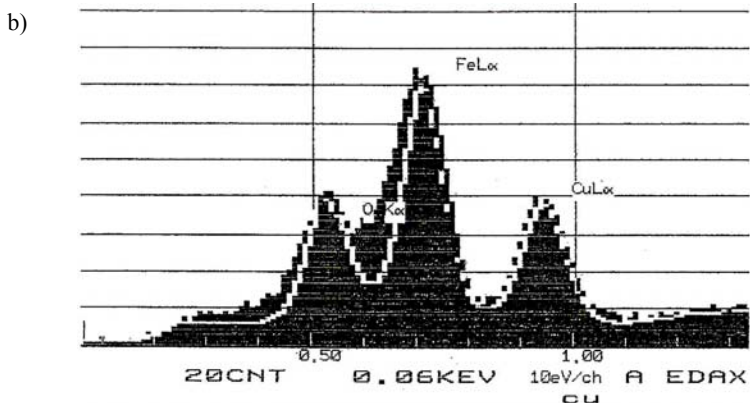
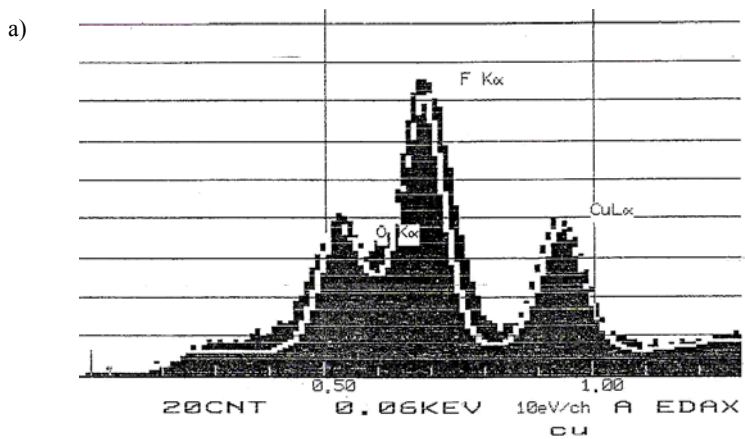
Bezpośrednie wykrycie fluoru na powierzchni kulek smarowanych kompozycją z PTFE i Cu było niemożliwe ze względu na bardzo bliskie sąsiedztwo energetyczne refleksów fluoru i żelaza. Pik fluoru $F_{K\alpha}$ występuje bowiem przy 0,675 keV, a żelaza $Fe_{L\alpha}$ przy 0,705 keV, a to przy wykorzystywanym w analizie spektrometrze (EDAX) uniemożliwiało jednoznaczne stwierdzenie obecności fluoru na analizowanej powierzchni. Dlatego posłużono się metodą pośrednią, polegającą na tym, że na otrzymanym charakterystycznym widmie rentgenowskim komputer budował teoretyczny pik najpierw łącznie dla fluoru $F_{K\alpha}$ i żelaza $Fe_{L\alpha}$, a potem oddzielnie dla każdego z tych pierwiastków, tj. dla fluoru $F_{K\alpha}$ i dla żelaza $Fe_{L\alpha}$. Na rysunku 66 przedstawiono ogólny widok charakterystycznego widma rentgenowskiego z powierzchni kulki pracującej przy obciążeniu $F = 500$ daN smarowanej smarem napełnionym proszkiem PTFE i miedzi, a na rysunku 67 część tego widma wraz z teoretycznym pikiem (biała obwiednia) zbudowanym wspólnie dla fluoru $F_{K\alpha}$ i dla żelaza $Fe_{L\alpha}$. Natomiast na rysunku 68a pokazano teoretyczny pik (biała obwiednia) zbudowany tylko dla fluoru $F_{K\alpha}$, a na rysunku 68b (biała obwiednia) tylko dla żelaza $Fe_{L\alpha}$. Ponieważ teoretyczne piki nie obejmują całego widma, tylko jego część, pozostawiając przy teoretycznym refleksie fluoru część od strony żelaza (rys. 68a), a przy żelazie (rys. 68b) – część od strony fluoru – dowodzi to, że otrzymany pik pochodzi od fluoru i żelaza. Jak już wspomniano, analizowane powierzchnie pochodziły z kulek pracujących przy obciążeniu 500 daN, tj. obciążeniu znacznie przekraczającym graniczne obciążenie dla smarów modyfikowanych PTFE – 315 daN, można sądzić, że fluor na tych powierzchniach pochodzi nie z PTFE, lecz z powstałych w procesie tarcia związków zawierających fluor.



Rys. 66. Widok ogólny widma charakterystycznego promieniowania z powierzchni kulki pracującej przy obciążeniu $F = 500$ daN i smarowanej kompozycją z 6% PTFE + 6% Cu



Rys. 67. Powiększona część widma z rys. 66 z zaznaczonym białą obwiednią refleksem wspólnym dla fluoru F_{Kα} i dla żelaza Fe_{Lα}



Rys. 68. Widma z rys. 67 z zaznaczonym białą obwiednią refleksem tylko dla:
a) fluoru F_{Kα}, b) żelaza Fe_{Lα}

Wyniki wielu analiz wykonanych w różnych punktach powierzchni roboczej kulek stałych i ruchomych smarowanych kompozycją z dwoma napełniaczami (PTFE + Cu) i pracujących przy obciążeniu 500 daN, wykazały, że są one pokryte ciągłymi warstewkami zawierającymi miedź, fluor i siarkę, niekiedy tlen. Grubość tych warstewek jest mniej zmienna jak w przypadku smarowania kompozycją z samą miedzią. Również widać, że obecności miedzi towarzyszy zawsze siarka bez względu na to czy smar jest napełniony tylko miedzią czy też dwoma napełniaczami, tj. PTFE i miedzią. Występowanie tlenu na analizowanych powierzchniach jest nieregularne.

Podsumowując można stwierdzić, że przeprowadzona termiczna analiza różnicowa DTA mieszaniny samego proszku PTFE i Cu (w stosunku wagowym 1:1) oraz smaru napełnionego tymi proszkami w ilości po 6% wagowych każdy, wykazała zachodzenie reakcji egzotermicznej pomiędzy produktami termicznego rozpadu PTFE a miedzią (rys. 51). Pokazała również, że obecność smaru plastycznego (rys. 50) powoduje wystąpienie trzech efektów egzotermicznych w reakcjach pomiędzy produktami rozpadu PTFE a składnikami smaru plastycznego. Badania składu chemicznego substancji pozostałej po analizach DTA potwierdziły zawsze występowanie w widmach charakterystycznego promieniowania intensywnego pików fluoru $F_{K\alpha}$, wspólnie z refleksami miedzi, co świadczy jednoznacznie, że analizowane substancje zawierają związki fluoru z miedzią. Również wnioskowanie, że dobre właściwości smarne kompozycji z PTFE i Cu są wynikiem powstania nie związków fluoru, lecz siarki, a które zostało oparte na pojawieniu się siarki podczas analizy rentgenowskiej substancji pochodzących z analizy DTA smarów z dwoma napełniaczami, okazało się nieprawdziwe. Stwierdzona obecność siarki na wszystkich analizowanych powierzchniach niezależnie od użytego napełniacza w smarze (6% Cu czy 6% Cu + 6% PTFE) oraz to, że smary napełnione 6% PTFE + 6% Cu są ok. 3,5 razy skuteczniejsze od napełnionych tylko 6% Cu (patrz p. 9.2) pozwala wnioskować, że nie siarka, lecz fluor jest głównym źródłem synergii użytych napełniaczy. Wyniki przeprowadzonych analiz potwierdziły słuszność poglądu, że źródłem synergii proszku PTFE i miedzi w litowym smarze plastycznym IS podczas tarcia mieszanego jest termiczny rozpad PTFE wywołany ciepłem tarcia w strefie styku. Dlatego mechanizm synergii PTFE i miedzi w smarze plastycznym można opisać następująco: rosnące wartości wymuszeń (nacisku i prędkości poślizgu), działających na węzeł ślizgowy, powodują wzrost temperatury w strefie styku współpracujących powierzchni, która po osiągnięciu wartości ok. 450 °C powoduje termiczny rozpad PTFE. Wydzielający się podczas tego rozpadu bardzo reaktywny czterofluoroetylen C_2F_4 wspólnie z innymi produktami tego rozpadu wchodzi w reakcję z metaloplaterującą warstewką miedzi i tworzy nowe warstewki będące najprawdopodobniej kompleksami zawierającymi miedź, fluor i siarkę. Związki te, jak opisano wcześniej (p. 9.2, 9.3) charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami tribologicznymi. Przeprowadzona przez autora taką samą metodą analiza mechanizmu smarowania kompozycji smaru plastycznego z PTFE i cyną wykazała, że nie różni się on od stwierdzonego przy smarowaniu kompozycjami z PTFE i miedzią [86, 88].

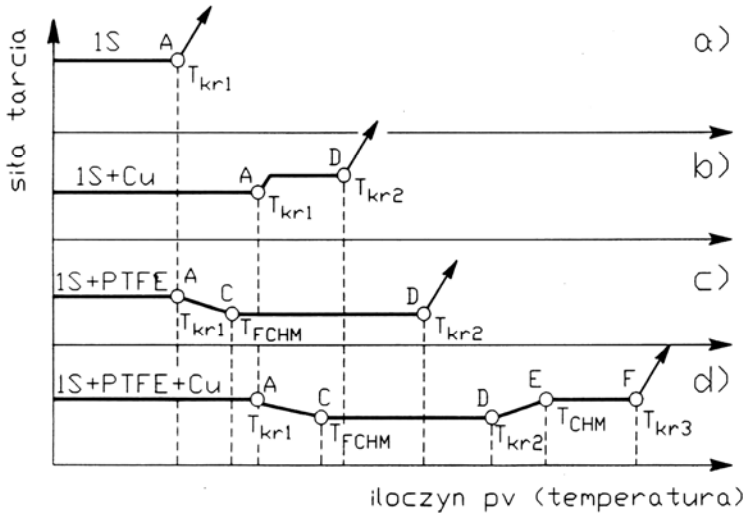
11. Modele smarowania kompozycją smaru plastycznego i smaru stałego

Analiza literatury dotyczącej badań efektywności smarowania smarami plastycznymi zmodyfikowanymi różnymi pojedynczymi napełniaczami pozwala wyróżnić dwa różne mechanizmy działania napełniaczy w tych smarach:

- Mechanizm I – napełniacz dzięki zdolnościom tworzenia platerującej warstewki zwiększa rzeczywistą powierzchnię styku co skutkuje obniżeniem temperatury w strefie tarcia. Obniżona temperatura wraz z dobrymi własnościami tribologicznymi powstałej warstewki napełniacza na powierzchni styku powoduje, że osiągnięcie pierwszej temperatury krytycznej T_{kr1} (krytycznej temperatury sorpcji fizycznej) następuje przy większych wartościach wymuszeń $p\nu$ w stosunku do smaru bazowego.
- Mechanizm II – napełniacz nie plateruje współpracujących powierzchni. Wprowadzony do strefy tarcia utrzymuje się w niej za pośrednictwem adsorpcyjnych warstewek smaru plastycznego. Dopiero po przerwaniu tych warstewek jest możliwy bezpośredni styk napełniacza z podłożem i związanie go z nim wskutek sił van der Waalsa wspomaganym mechanicznym zakotwiczeniem na mikronierównościach warstwy wierzchniej podłoża. W literaturze takim mechanizmem tłumaczona jest zwiększona efektywność smaru plastycznego napełnionego proszkiem PTFE.

Korzystając z wymienionych mechanizmów oraz wyników własnych badań tribologicznych prowadzonych w aspekcie zwiększenia efektywności smarowania kompozycją smaru plastycznego z proszkiem PTFE lub miedzi [85, 93] zbudowano modele smarowania trzech możliwych kompozycji z wymienionymi napełniaczami. Tworząc te modele, założono, że temperatura w strefie styku jest proporcjonalna do iloczynu nacisku i prędkości poślizgu ($p\nu$). Aby uwypuklić istotę różnic w zaproponowanych modelach, umieszczono je wspólnie na rysunku 69.

Na rysunku 69a przedstawiono model smarowania smarem plastycznym nienapełnionym. W zakresie iloczynu nacisku i prędkości poślizgu ($p\nu$) do wartości punktu A, zachodzi dynamiczna równowaga pomiędzy powstającymi i niszczoneymi warstewkami smaru na stalowym podłożu.



Rys. 69. Modele efektywności smarowania smaru plastycznego z różnymi napełniaczami:
 a) smar nienapełniony, b) smar napełniony Cu lub Sn,
 c) smar napełniony PTFE, d) smar napełniony Cu + PTFE

W temperaturze T_{kr1} , zwanej pierwszą temperaturą krytyczną lub krytyczną temperaturą sorpcji fizycznej, zostaje zakłócona w mikroobszarach styku lokalna równowaga między adsorpcją i desorpcją cząstek smaru. Rośnie udział tarcia suchego, co przejawia się w rosnącej wartości współczynnika tarcia i zużycia.

Na rysunku 69b przedstawiono model efektywności smarowania smarem napełnionym miedzią lub cyną. Odzwierciedla on mechanizm działania smaru dwuwarstwowego [51, 53, 60, 143]. Zwiększona w tym przypadku skuteczność kompozycji z miedzią (cyną) w stosunku do smaru bazowego 1S (rys. 69a) jest spowodowana przez dwa czynniki: zdolnością tworzenia się platerującej warstewki napełniacza na współpracujących powierzchniach i właściwościami tribologicznymi tej warstewki. Obniżenie temperatury w strefie styku, wywołane działaniem warstewki platerującej sprawia, że desorpcja aktywnych składników smaru będzie zachodzić dla większej wartości iloczynu pv w stosunku do smaru bazowego. W miarę potęgowania się procesu desorpcji cząsteczek smaru (zanikania reaktywnej warstewki) funkcje smaru przejmuje warstewka miękkiego metalu (warstewka platerująca). Własności fizykochemiczne (np. temperatura rekrytalizacji) i tribologiczne (odporność na zatarcie, zużycie) tej warstewki określają ostatecznie wartość siły tarcia oraz graniczną wartość iloczynu pv (drugiej temperatury krytycznej T_{kr2}), jaką może wytrzymywać ta kompozycja.

Model efektywności kompozycji z PTFE (rys. 69c) zrobiono, przyjmując mechanizm działania policzterofluoroetylenu w smarze opisany w [166]. Zgodnie z nim PTFE wprowadzony do strefy tarcia utrzymuje się w niej za pośrednictwem adsorpcyjnych warstewek smaru plastycznego. Dopiero po przerwaniu tych warstewek jest możliwy bezpośredni styk PTFE z podłożem i związanie go z nim wskutek sił van der Wa-

alsa, wspomaganych mechanicznym zakotwiczeniem PTFE na mikronierównościach warstwy wierzchniej podłoża. Pogląd ten podzielają znani specjaliści tych zagadnień, Tabor z University of Cambridge oraz Steijn z amerykańskiej firmy Du Pont [164]. Nie można również wykluczyć możliwości powstawania wolnych rodników w wyniku rozerwania wiązań C–C w łańcuchu PTFE. Ich powstawanie w procesie tarcia wykryli m.in. Buckley i Brainard [21, 22] oraz Belyj [10]. Być może, że to one inicjują reakcje chemiczne w strefie tarcia ze smarem lub powierzchnią materiałów ślizgowych. Reakcje między PTFE a powierzchnią ślizgową są niekiedy potwierdzane eksperymentalnie. De-li Gong i współpracownicy [42], badając techniką ESCA powierzchnię skojarzeń pracujących w układzie trzpień z PTFE–tarcza ze stali lub miedzi, wykryli na tarczy stalowej wiązanie Fe–F. Wiazań Cu–F na powierzchni tarczy z miedzi nie stwierdzono. Dlatego temperaturę, w której warstewki PTFE konstytuują się na współpracujących powierzchniach nazwano temperaturą fizykochemicznej modyfikacji T_{FCHM} . W zakresie wartości iloczynu pv zawartych pomiędzy punktami A i C (rys. 69c), oprócz styku warstewek z PTFE, występuje również styk metaliczny wierzchołków mikronierówności oraz, może być jeszcze, na fragmentach powierzchni styk przez warstwy sorpcyjne cząsteczek smaru. W punkcie C zostaje osiągnięta równowaga pomiędzy tworzeniem a niszczeniem warstewek z PTFE na występach mikrochropowatości, dzięki czemu współpracujące powierzchnie zostają rozdzielone warstwą polimeru. Teraz współdziałanie pary ślizgowej stal–stal zostaje zamienione na współdziałanie pary PTFE–PTFE, bardziej korzystne pod względem charakterystyk tribologicznych. Ten metastabilny stan w stykających się warstewkach trwa tak długo, aż temperatura wywołana wzrostem iloczynu pv nie osiągnie temperatury termicznego rozpadu PTFE (temperatury T_{kr2}). W punkcie D temperatura ta zostaje osiągnięta. Wtedy równowaga metastabilnego stanu ulega zachwianiu, zwiększa się liczba punktów metalicznego styku nierówności, siła tarcia rośnie. Dalszy wzrost iloczynu pv jest niedopuszczalny, gdyż powoduje lawinowy wzrost procesów patologicznych we współpracujących parach ślizgowych. Wyraźny wzrost granicznych wartości iloczynu pv (temperatury T_{kr2}) w modelu działania kompozycji z PTFE (rys. 69c) w stosunku do smaru napełnionego miedzią lub cyną (rys. 69b) był potwierdzony wcześniejszymi badaniami eksperymentalnymi [85, 93]. Sądzi się, że wynikał on z osobliwych charakterystyk fizykochemicznych i tribologicznych PTFE.

Hipotetyczny model zwiększenia skuteczności działania smaru plastycznego dzięki równoczesnemu napełnieniu go proszkiem PTFE i Cu lub PTFE i Sn przedstawiono na rysunku 69d. Jego budowę oparto na założeniu, że głównym powodem tworzenia przeniesionych warstewek ślizgowych jest adhezja wywołana siłami cząsteczkowego oddziaływania van der Waalsa. Jest ono zgodne z wynikami badań Pcocka i Cadmana [184], którzy analizowali reaktywność proszków PTFE z Cu, Fe i Sn oraz ich tlenków za pomocą różnicowej kalorymetrii. Wykryli oni, że miedź i żelazo oraz cyna (dla małego stosunku Sn/PTFE, tzn. 2:1) nie reagują z PTFE do fluorków metali podczas podgrzewania do temperatury 500 °C. Dla mieszaniny Sn–PTFE, (w stosunku 3:1)

reakcja przebiega w temperaturze 450 °C i w obecności tlenu tworzą się: SnF_4 , SnO_2 i SnO_4 . Produkty reakcji wykrywano techniką XPS. Przyjęto również – analogicznie do założeń koncepcji smarowania PTFE w smarze [166] – że cząstki PTFE i Cu lub PTFE i Sn po wprowadzeniu do strefy tarcia są w niej utrzymywane za pośrednictwem adsorpcyjnych warstewek smaru plastycznego. Oznacza to, że przy wymuszeniach ($p\nu$), które nie powodują przerwania tych warstw, cząstki PTFE i metalicznego napełniacza nie stykają się z podłożem współpracujących powierzchni. Dopiero w miejscach przerwania warstewki smaru, zachodzących na najbardziej obciążonych występach nierówności współpracujących elementów, na odsłoniętych miejscach będą się tworzyły warstewki z tego napełniacza, dla którego stała Hamakera (charakteryzująca cząsteczkowe oddziaływanie) będzie miała większą wartość. W tabeli 10 podano wartości tej stałej obliczone z zależności (1) dla oddziaływań bez smaru ($\epsilon_{30} = 1$) i ze smarem ($\epsilon_{30} = 2,93$). Potrzebne do obliczeń wartości stałych dielektrycznych przyjęto z literatury [2, 114]. Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie, że najpierw na współpracujących powierzchniach będzie tworzyć się platerująca warstewka miedzi.

Pogląd ten jest zgodny z opinią wielu badaczy, którzy podkreślają szczególną zdolność miedzi (gdy jest napełniaczem) do tworzenia platerujących warstewek. Jak już wspomniano, ta właściwość napełniaczy metalicznych jest istotą modelu skuteczności działania tzw. smaru dwuwarstwowego (patrz rys. 69b). W obszarze wymuszeń ($p\nu$) aż do wartości określonej punktem A (rys. 69) zachodzi równowaga pomiędzy niszczeniem adsorpcyjnych warstewek smaru na stalowym podłożu a tworzeniem się warstewek platerującego napełniacza (Cu lub Sn) w odsłoniętych miejscach. Powiększająca się w wyniku platerowania rzeczywista powierzchnia styku powoduje obniżenie temperatury na współpracujących powierzchniach, co pozwala nadal zwiększać obciążenie wężła ślizgowego (iloczyn $p\nu$).

Tabela 10. Wartości stałej Hamakera dla analizowanych skojarzeń materiałowych

Materiał pary	Stale dielektryczne			Stała Hamakera A_{132} [erg]
	ϵ_{10}	ϵ_{20}	ϵ_{30}	
PTFE–stal	1,966	∞	1	$5,23 \cdot 10^{-12}$
Miedź (cyna)–stal	∞	∞	1	46655,03
PTFE–smar–stal	1,966	∞	2,93	$-4,065 \cdot 10^{-12}$
Miedź (cyna)–smar–stal	∞	∞	2,93	46655,03

Równocześnie miejsca z platerującą warstewką pokrywają się adsorpcyjnymi cząsteczkami smaru. Po pewnym czasie prawie cała powierzchnia styku pokrywa się warstewką platerującego napełniacza. Towarzyszący dalszemu wzrostowi iloczynu $p\nu$ przyrost temperatury nie jest już skutecznie rekompensowany przyrostem powierzchni warstewki platerującej, co powoduje szybki jej wzrost (temperatury). W punkcie A, temperatura osiąga wartość krytyczną T_{kr1} – cząsteczki smaru zaczynają desorbować z powierzchni metalu platerującego. Teraz ich miejsce zajmują cząsteczki PTFE

w wyniku oddziaływań fizycznych i chemicznych (jak w modelu 69c). W zakresie wartości iloczynu pv zawartych pomiędzy punktami A i C omawianego modelu, oprócz styku warstewek z PTFE, zachodzi również styk warstewek z platerującego napelniacza oraz jeszcze być może, kontakt przez warstwy adsorpcyjne smaru. Gdy wymuszenia są większe od wartości określonych punktem A, wówczas proces zachodzi podobnie jak w modelu na rysunku 69c. W punkcie D, temperatura w styku wywołana wzrostem wymuszeń osiąga wartość drugiej temperatury krytycznej T_{kr2} , tj. termicznego rozpadu PTFE. Dalszy wzrost iloczynu pv powoduje wydzielanie się składników termicznego rozpadu PTFE, głównie bardzo reaktywnego czterofluoroetylen C_2F_4 . Czterofluoroetylen wspólnie z innymi produktami termicznego rozpadu PTFE powinien tworzyć z warstwą platerującą i składnikami smaru związki fluoru zwykle lub kompleksowe, które będą pozytywnie modyfikować warstwy wierzchnie współpracujących powierzchni, a tym samym umożliwiać pracę dla większych obciążeń. W obszarze wymuszeń pomiędzy punktami D i E współistnieją warstewki PTFE i warstewki z nowo utworzonych związków fluoru. Gdy obciążenie przewyższa wartość odpowiadającą punktowi E, wtedy współpracujące powierzchnie są rozdzielone tylko warstewkami z nowo utworzonych związków fluoru. Ponieważ powstają one tylko w wyniku reakcji chemicznych, temperaturę ukonstytuowania się tych warstw nazwano temperaturą chemicznej modyfikacji (T_{CHM}). Wytrzymałość termiczna i właściwości tribologiczne tej nowo zmodyfikowanej warstewki określają wartość siły tarcia i granicę obciążalności (wartość punktu F) węzła ślizgowego smarowanego takim smarem.

Model ten wyraźnie ilustruje synergię przyjętych napelniaczy. Jak widać, warunkiem synerгии napelniaczy jest ich addytywność połączona z wystąpieniem między nimi (w istniejącej warstwie smarowej) chemicznej reakcji, w wyniku której powstanie nowa zmodyfikowana warstwa graniczna o lepszych właściwościach tribologicznych. W tym przypadku warstwa ta powinna składać się z atomów metalicznego napelniacza (miedzi lub cyny) i fluoru pochodzącego z termicznego rozpadu PTFE. Wykrycie na współpracujących powierzchniach warstewek zawierających związki fluoru z miedzią lub fluoru z cyną (rozd. 10) było wystarczającym dowodem prawdziwości zaproponowanego modelu smarowania smarem plastycznym zmodyfikowanym napelniaczami PTFE i Cu lub PTFE i Sn.

12. Metoda oceny efektywności smarowania

Styk powierzchni podczas tarcia jest zawsze dyskretny ze względu na ich chropowatość. Zgodnie z pracami [51, 53], w styku powierzchni można wyróżnić trzy obszary: miejsca z polimolekularną warstewką graniczną, miejsca z mono- lub bimolekularną warstewką i obszary, na których zachodzi bezpośredni styk nierówności, a przy ruchu – ich deformacja lub niszczenie. Przyjmując taki model styku powierzchni, siłę tarcia między nimi możemy wyrazić zależnością:

$$F_T = \alpha A \sigma_p + \beta A \sigma_m + \gamma A \sigma_s, \quad (13)$$

gdzie: A – powierzchnia styku (całkowita),
 α, β – udział powierzchni styku odpowiednio z polimolekularną i monomolekularną warstewką smaru,
 γ – udział powierzchni styku nie pokrytej warstewką smaru (styk metaliczny),
 $\sigma_p, \sigma_m, \sigma_s$ – wytrzymałość na ścinanie odpowiednio polimolekularnej i monomolekularnej warstewki smaru oraz rodzimych metali.

Dobrym smarem granicznym jest każda substancja, która w szerokim obszarze wymuszeń zewnętrznych (p, v) zapewnia parze ślizgowej spełnienie warunku $\alpha \approx 1$ lub $\alpha + \beta \approx 1$. W im szerszym zakresie obciążeń i prędkości poślizgu smar spełnia ten warunek, tym jest on efektywniejszy. Granicę obszaru tych wymuszeń (p, v) określa głównie ciepło na powierzchni styku; powoduje ono nagrzewanie cienkich warstewek ślizgających się materiałów i rozdzielającego je smaru [119]. Po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości temperatury, właściwej dla danego smaru i skojarzonych materiałów, następuje zachwianie metastabilnego stanu i warstwy graniczne są albo niszczone, albo tworzone [23, 24, 25, 121, 132]. Należy podkreślić, że ciepło jest jednym z najważniejszych czynników mających wpływ na charakterystyki tribologiczne węzłów ślizgowych działających w obszarze tarcia mieszanego. Natomiast inne zjawiska, np. katalityczne działanie czystych metalicznych powierzchni, zjawisko egzoelektronów (efekt Kramera) czy naprężenia mechaniczne, zawsze sprzyjają tworzeniu się warstw granicznych [118, 138].

Analizując literaturę dotyczącą efektywności smarowania zauważa się, że wnioski z badań z tej problematyki są z bardzo nielicznymi wyjątkami wyciągane na podstawie wyników eksperymentu przeprowadzonego dla stałych nacisków i prędkości poślizgu lub zmiennym tylko jednym czynnikiem, tj. nacisku lub prędkości poślizgu. Próba uogól-

nienia wyników takich badań jest obciążona dużym błędem, gdyż skuteczność działania smaru plastycznego w węzłach ślizgowych pracujących przy tarcia mieszany determinuje głównie temperatura na ich powierzchniach styku. Jak już wcześniej podano (patrz. rozdz. 4), jest ona proporcjonalna do iloczynu $p\nu$, tj. nacisku i prędkości poślizgu. Każda zmiana obciążenia, czy prędkości poślizgu pociąga za sobą zmianę ilości ciepła generowanego podczas tarcia, a to z kolei zmienia reakcyjną zdolność dodatku lub trwałość warstwy granicznej, co w konsekwencji wpływa na wielkość tarcia i zużycia. Ocena zdolności smarnych badanego smaru (kompozycji) czy też optymalizacja jakiegoś jej parametru, np. stężenia napelnacza, dokonana na podstawie testów przeprowadzonych dla stałych wartości p , ν , lub zmiennego tylko jednego czynnika, np. nacisku, będzie zawsze niedokładna i obciążona błędem. Błąd zostanie ograniczony do minimum wtedy, gdy oceniając lub wybierając kompozycję uwzględnimy szeroki przedział wymuszeń. Im zakres ten (p , ν) będzie większy, tym podjęta decyzja co do kompozycji smaru trafniejsza.

Zdaniem autora, niżej opisana metoda powinna zapewnić poprawne rozwiązanie tak postawionego problemu. Zgodnie z nią, krokiem pierwszym jest przeprowadzenie badań z zastosowaniem metod planowanego eksperymentu. Wtedy również i poniesione nakłady środków będą najmniejsze, i czas potrzebny na znalezienie funkcji regresji (matematycznego modelu obiektu badan) najkrótszy. Opracowana funkcja regresji z wyników eksperymentu prowadzonego w możliwie najszerszym przedziale wymuszeń (p , ν) i innych zmiennych wejściowych, jest podstawą do przeprowadzenia oceny ilościowej, tj. pozwala znaleźć smar lub kompozycję smarną (np. smaru plastycznego i smaru stałego) o optymalnych charakterystykach tribologicznych. Krokiem drugim w tej metodzie jest obliczenie objętości przestrzeni znajdującej się pod wyznaczonym równaniem regresji. Uważa się bowiem, że ze zbioru różnych smarów czy kompozycji smarnych, dla których opracowano równania regresji, ta kompozycja będzie najlepsza ze względu na przyjęte kryterium, dla której objętość przestrzeni pod funkcją regresji będzie najmniejsza. Objętość tej przestrzeni pod funkcją (równaniem) regresji (wielkości kryterialnej) dla uproszczenia będzie dalej nazywana objętością funkcji z nazwą wielkości kryterialnej. Jeżeli np. kryterium efektywności będzie zużycie kulek mierzony średnicą wytarcia d , wówczas funkcją zużycia jest otrzymane równanie regresji zużycia $d = f(p, \nu)$, i można ją zapisać jako $F(d) = f(p, \nu)$. Gdy zaś wielkością kryterialną będzie np. współczynnik tarcia, wówczas uzyskane równanie regresji współczynnika tarcia $\mu = f(p, \nu)$ można zapisać $F(\mu) = f(p, \nu)$. Graficznym obrazem tych funkcji jest pewna powierzchnia utworzona przez wartości zużycia kulki d lub współczynnika tarcia μ zmierzone w doświadczeniach, w których wymuszenia p , ν przyjmują wartości wynikłe z przyjętego planu eksperymentu. Przestrzeń pod tą powierzchnią zgodnie z zrobioną umową, nazwano objętością funkcji kryterialnej, np. funkcji zużycia $V_{F(d)}$ lub funkcji współczynnika tarcia $V_{F(\mu)}$. Wartość szukanej objętości tych funkcji (objętości przestrzeni pod tymi funkcjami), $V_{F(d)}$, $V_{F(\mu)}$ oblicza się z następującej zależności:

$$V_{F(d)} = V_{F(\mu)} = \int_{p_0}^{p_1} \int_{v_0}^{v_1} f(p, v) dp dv \quad (14)$$

gdzie: v_0, v_1, p_0, p_1 – graniczne (minimalne i maksymalne) wartości prędkości poślizgu i nacisku

$f(p, v)$ – funkcja kryterialna, np. zużycia $F(d)$ lub funkcja współczynnika tarcia $F(\mu)$, tj. równanie regresji zużycia lub współczynnika tarcia dla analizowanego smaru.

Całkę podwójną (14) rozwiązuje się numerycznie, korzystając np. z programu SURFER przeznaczonego do kreślenia i analizy powierzchni trójwymiarowych. Ponieważ graniczne wartości wymuszeń w badaniach (prowadzonych z zastosowaniem reguł planowanego eksperymentu) są stałe, obliczone wartości $V_{F(d)}, V_{F(\mu)}$ można porównywać. Im mniejsza wartość obliczonej objętości, tym smar wykazuje lepsze właściwości smarne ze względu na przyjęte kryterium oceny.

Do zilustrowania przedstawionej metody niech posłużą badania których celem było znalezienie optymalnego (według kryterium najmniejszego zużycia) stężenia proszku miedzi w smarze plastycznym. Testy wykonano na standardowym aparacie czterokulowym z zastosowaniem wytycznych normy PN-76/C-04147 „Badania własności smarnych olejów i smarów”. Eksperyment przeprowadzono korzystając z planu rotalnego na pięciu poziomach. W badaniach zmiennymi niezależnymi (wielkościami wejściowymi) był nacisk p , prędkość poślizgu v i zawartość proszku miedzi w smarze u . Wielkością wyjściową (kryterialną) – zużycie d mierzone średnicą śladu wytarcia (skaz) nieruchomych kulek. Zużycie to mierzono po drodze tarcia $s = 33,5$ m. Przyjęta wartość drogi tarcia odpowiada drodze ruchomej kulki podczas wykonywania na aparacie czterokulowym znormalizowanego (wg PN-76/C-04147) oznaczenia wskaźnika granicznego obciążenia zużycia G_{oz} . Dla zmiennej u , tj. zawartości proszku miedzi w smarze, przyjęto przedział zmienności od 0,5 do 11,5% wag. Metodą kolejnych prób, biorąc pod uwagę możliwości techniczne aparatu czterokulowego i równocześnie zachowując kryterium prawidłowego funkcjonowania obiektu badań we wszystkich przyjętych układach wielkości wejściowych, ustalono dla pozostałych zmiennych następujące przedziały zmienności:

- nacisk Hertza p_H – od 2600 do 4000 MPa ,
- prędkość poślizgu v – od 0,04 do 0,68 m/s (prędkość obrotowa kulki n od 104 do 1772 obr/min).

Dla obiektu badań z trzema wielkościami wejściowymi ($S = 3$), podstawowe dane dla przyjętego planu wynoszą:

- wartość ramienia gwiazdowego $a = 1,682$,
- liczba doświadczeń w punkcie centralnym $N_o = 6$,
- ogólna liczba doświadczeń $N = 20$.

Zależność między wartościami liczbowymi zmiennych standaryzowanych i zmiennych naturalnych przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Wartości zmiennych wejściowych standaryzowanych i naturalnych na poszczególnych poziomach eksperymentu

Oznaczenie zmiennej	Wartości standaryzowane					
	Nazwa naturalna	-1.682	-1	0	1	1.682
x_1	Nacisk jednostkowy (średni) Hertza p_H [MPa]	2600	3005,4	3600	4194,6	4600
x_2	Prędkość poślizgu v [m/s]	0,04	0,169	0,36	0,55	0,68
x_3	Zawartość napelnacza w smarze u [%]	0,5	2,72	6,0	9,27	11,5

Do matematycznego opisu zależności pomiędzy wielkościami wejściowymi i wyjściowymi, zmierzonymi podczas eksperymentu, zastosowano analizę regresji. Za funkcję aproksymującą wyniki badań przyjęto wielomian drugiego stopnia ze współdziałaniem pierwszego rzędu, który dla trzech zmiennych wejściowych ma następującą postać:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (15)$$

gdzie: b_0, b_1, \dots, b_{23} – współczynniki funkcji regresji,

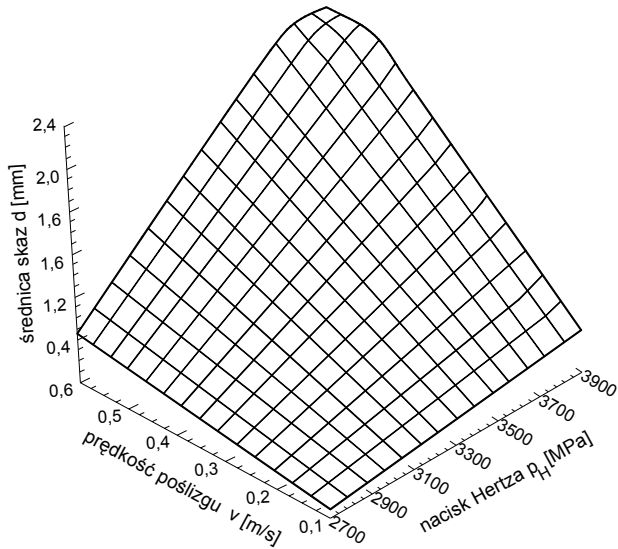
x_1, x_2, x_3 – wielkości wejściowe, odpowiednio p, v, u ,

\hat{y} – wielkość wyjściowa modelu – zużycie kulek d .

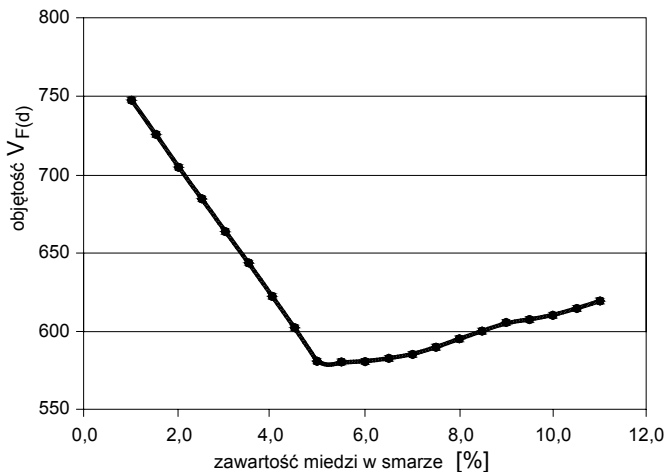
Aproksymacji wyników pomiarów dokonano metodą najmniejszej sumy kwadratów błędów za pomocą wymienionego wielomianu. Wyniki z testów przeprowadzonych według przyjętego planu pozwoliły opracować dla analizowanych kompozycji, różniących się zawartością $u\%$ proszku miedzi, równanie regresji w następującej postaci:

$$d = 4,661176 \cdot 10^{-8} p_H^2 - 7,358445v + 0,002923 p_H v - 0,000021 p_H u \quad (16)$$

Odpowiadająca tej funkcji duża wartość współczynnika korelacji wielowymiarowej, $R = 0,956$ świadczy o silnym związku między wartościami zużycia mierzonego w czasie eksperymentu, a wartościami otrzymanymi z równania. Istotność obliczonego współczynnika korelacji R oraz równania regresji zbadano testem F Snedecora. Otrzymana wartość $F = 51,2$ znacznie przekracza wartość krytyczną testu $F_{kr} = 2,85$. Na przykład na rysunku 70 przedstawiono graficznie tę funkcję dla smarowania kompozycją zawierającą 4% miedzi. Opracowane równanie regresji posłużyło do ilościowej oceny efektywności smarowania badanych kompozycji smaru plastycznego i miedzi według kryterium zużycia. Na rysunku 71 pokazano dla analizowanych kompozycji zależność już obliczonej objętości funkcji zużycia $V_{F(d)}$ od stopniowanej, co 0,5% ilości zawartego w niej proszku miedzi.



Rys. 70. Zależność zużycia od nacisku i prędkości poślizgu $d = f(p, v, u)$ przy smarowaniu kompozycją z 4% miedzi



Rys. 71. Zależność objętości funkcji zużycia $V_{F(d)}$ od stężenia miedzi w smarze plastycznym 1S

Jak widać, przedstawiona zależność nie jest funkcją monotoniczną, lecz ma ekstremum. Stężenie 5% miedzi w smarze 1S jest optymalne, gdyż objętość funkcji kryterialnej ($V_{F(d)}$) przy smarowaniu kompozycją z taką zawartością miedzi jest najmniejsza. Kompozycja ta, w stosunku do pozostałych utworzonych z przyjętego przedziału stężeń (0,5–11,5%), zapewnia stalowemu skojarzeniu ślizgowemu najmniejsze zużycie w całym obszarze analizowanych wartości nacisków i prędkości poślizgu. Zwiększanie stężenia miedzi ponad tę wartość jest już nie celowe, gdyż nie powoduje dalszego zmniejszenia wartości $V_{F(d)}$.

Drugim przykładem ilustrującym wykorzystanie przedstawionej metody mogą być badania prowadzone w celu dokonania oceny efektywności smarowania sześciu gatunków smarów plastycznych oferowanych w handlu do smarowania węzłów ślizgowych i łożysk tocznych. Były to następujące smary:

- samochodowy 1S, przeznaczony do smarowania przegubów i innych węzłów ślizgowych w samochodach,
- wielofunkcyjny LT-4S2, stosowany do smarowania łożysk tocznych pracujących w warunkach, w których wymagana jest duża stabilność mechaniczna,
- STP, smar wapniowy, przeznaczony do smarowania podwozi pojazdów mechanicznych, sworzni, przegubów itp.,
- grafitowany, smar wapniowy z dodatkiem 10% grafitu. Zalecany do smarowania piór resorów, gwintów śrub, otwartych przekładni zębatych, łańcuchów i innych silnie obciążonych powierzchni tarcia,
- Benterm 2 – przeznaczony do smarowania łożysk tocznych i ślizgowych pracujących w podwyższonych temperaturach, jest on modyfikowany bentonitem,
- Litomos EP-25 – smar litowy produkcji krajowej, zawiera dodatek EP i przeciwutleniający, inhibitor korozji oraz 4–5% dwusiarczku molibdenu; przeznaczony jest do smarowania przegubów homokinetycznych i kulowych, cięgieł, sworzni, złącz, łożysk ślizgowych i tocznych.

Zbadano również kompozycję własną, otrzymaną przez zmodyfikowanie smaru 1S sześcioma procentami proszku PTFE o granulacji od 20 do 40 μm .

Testy prowadzono na standardowym aparacie czterokulowym, według planu rotalnego na pięciu poziomach. W badaniach zmiennymi niezależnymi (wielkościami wejściowymi) były dwie wielkości: obciążenie F (nacisk Hertza p_H) oraz prędkość poślizgu v . Wielkością wyjściową (kryterialną) – zużycie d , mierzone średnicą śladu wytarcia nieruchomych kulek po drodze tarcia $s = 33,5$ m. Zachowując kryterium realizowalności planowanego eksperymentu, aby obiekt badań funkcjonował prawidłowo we wszystkich przyjętych układach wielkości wejściowych, metodą kolejnych prób, ustalono dla przyjętych zmiennych następujące przedziały zmienności:

- obciążenie nadane $F = 32\text{--}128$ daN, któremu odpowiada średni nacisk Hertza p_H od 2165 do 3437 MPa,
- prędkość poślizgu v – od 0,04 do 0,68 m/s (prędkość obrotowa kulki n od 104 do 1772 obr/min).

Z uwagi na przyjęcie w obiekcie badań dwóch wielkości wejściowych ($S = 2$), podstawowe dane dla przyjętego planu wynosiły:

- wartość ramienia gwiazdowego $a = 1,414$,
- liczba doświadczeń w punkcie centralnym $N_o = 5$,
- ogólna liczba doświadczeń $N = 13$.

Do matematycznego opisu zależności pomiędzy wielkościami wejściowymi i wyjściowymi, zmierzonymi podczas eksperymentu zastosowano analizę regresji. Za funkcję aproksymującą wyniki badań przyjęto wielomian drugiego stopnia ze współdziałają-

niem pierwszego rzędu, który dla dwóch zmiennych wejściowych ma następującą postać:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (17)$$

gdzie: b_0, b_1, \dots, b_{22} – współczynniki funkcji regresji,
 x_1, x_2 – wielkości wejściowe, odpowiednio p_H, v ,
 \hat{y} – wielkość wyjściowa modelu – zużycie kulek d .

Aproksymacji wyników pomiarów za pomocą wymienionego wielomianu dokonano metodą najmniejszej sumy kwadratów odchyłeń. Równania regresji, opracowane na podstawie wyników prób przeprowadzonych z zastosowaniem planowanego eksperymentu, mają następującą postać:

- smar wielofunkcyjny ŁT-4S2

$$d = 1,210022 - 0,008557F - 5,714608v + 4,516146v^2 + 0,049996 Fv, \quad (18)$$

- smar do podwozi samochodowych STP

$$d = 2,064509 - 0,038296F - 6,096906v + 0,000223F^2 + 5,669329v^2 + 0,051556Fv, \quad (19)$$

- smar samochodowy 1S

$$d = 2,076241 - 0,041076F - 5,971706v + 0,000273F^2 + 6,434437v^2 + 0,042169Fv, \quad (20)$$

- smar do łożysk tocznych ŁT-43

$$d = 2,23137 - 0,040899F - 6,716549v + 0,000252F^2 + 6,853208v^2 + 0,047905Fv, \quad (21)$$

- smar grafitowany

$$d = 2,140288 - 0,038716F - 5,472023v + 0,000225F^2 + 5,315593v^2 + 0,04326Fv, \quad (22)$$

- smar Benterm 2

$$d = 1,852086 - 0,029597F - 5,82495v + 0,000151F^2 + 5,107832v^2 + 0,049449Fv, \quad (23)$$

- smar Litomos EP-25

$$d = 0,673277 - 0,006701F - 0,944468v + 0,000044F^2 + 0,934495v^2 + 0,008587Fv, \quad (24)$$

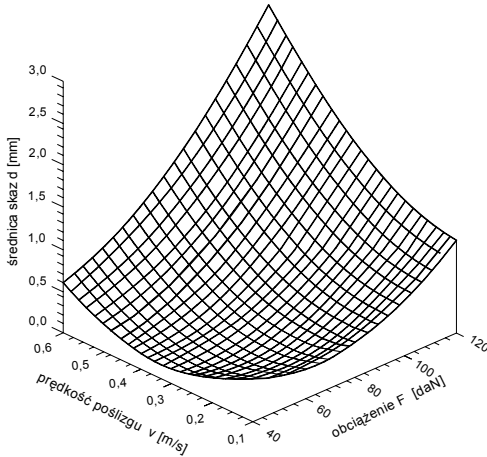
- smar 1S napełniony 6% PTFE

$$d = 0,561542 - 0,005488F - 0,878001v + 0,000044F^2 + 0,866278v^2 + 0,007874Fv. \quad (25)$$

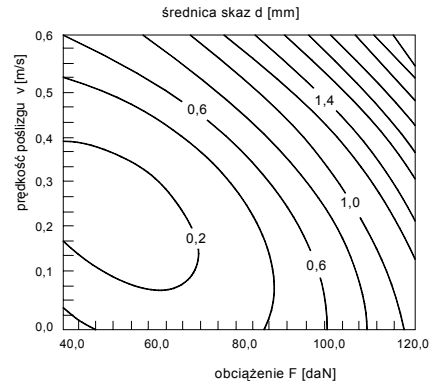
Na rysunkach 72, 73 i 74 pokazano przykładowo graficzny obraz tych funkcji w układzie przestrzennym i warstwicowym dla trzech smarów, tj. samochodowego 1S, Litomосу EP-25 oraz kompozycji 1S + 6% PTFE. Jak widać, charakterystyka zużycia dla smaru 1S jest wyraźnie inna jak dwu pozostałych. W obszarze analizowanych naciśnięć i prędkości poślizgu, przy smarowaniu smarem 1S minimalne zużycie wynosi

0,123 mm, a największe 2,847 mm, w przypadku stosowania Litomосу analogiczne wartości to 0,37 i 0,89 mm. Występująca różnica pomiędzy tymi wartościami jest dla Litomосу 0,52 i w stosunku do 1S – 2,724 mm jest ona ponad pięciokrotnie mniejsza. Podobna różnica występuje przy analizie kompozycji 1S + 6% PTFE. Wyniki obliczonych objętości dla tych funkcji zilustrowano graficznie na rysunku 75.

a)



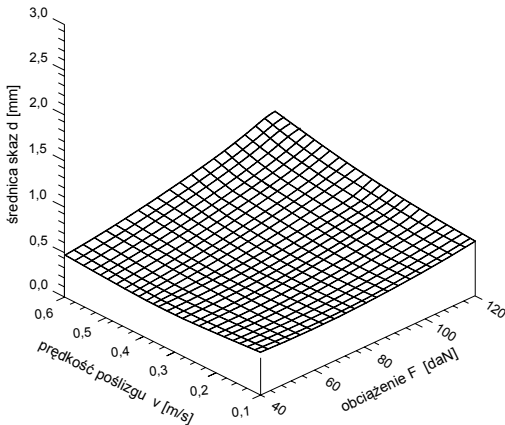
b)



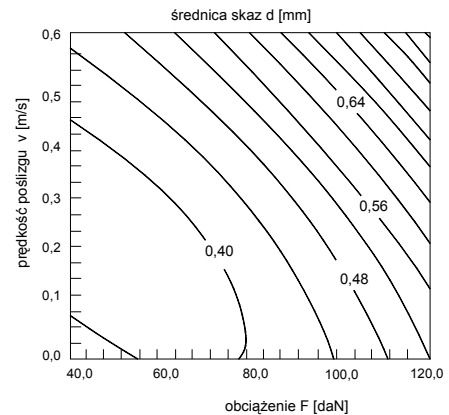
Rys. 72. Zależność $d = f(F, v)$ przy smarowaniu smarem samochodowym 1S:

a) wykres przestrzenny, b) wykres poziomicowy

a)

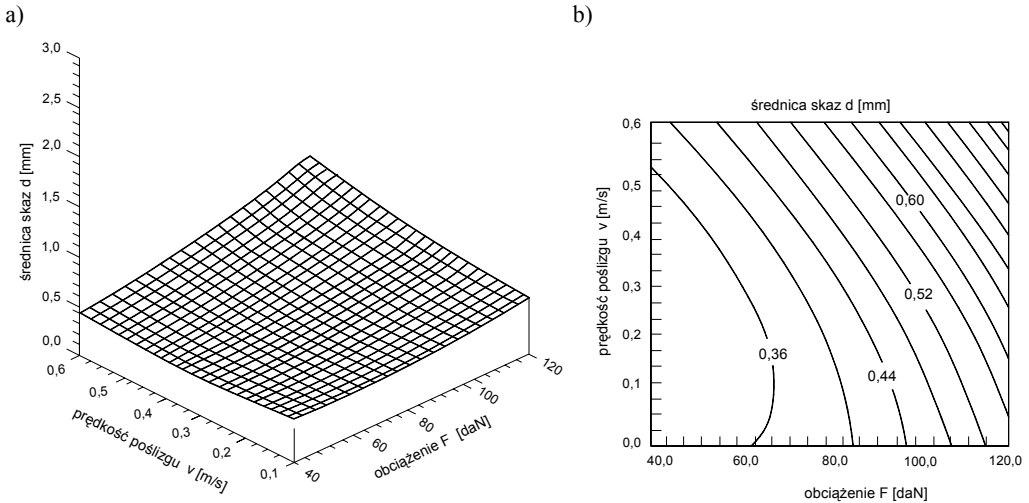


b)

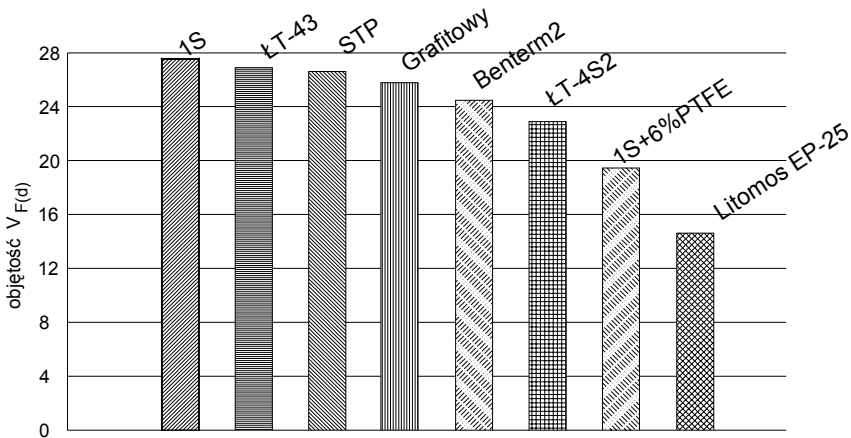


Rys. 73. Zależność $d = f(F, v)$ przy smarowaniu smarem Liomos EP-25:

a) wykres przestrzenny, b) wykres poziomicowy



Rys. 74. Zależność $d = f(F, v)$ przy smarowaniu kompozycją 1S + 6% PTFE:
a) wykres przestrzenny, b) wykres poziomicowy



Rys.75. Objętości funkcji zużycia $V_{F(d)}$ przy smarowaniu badanymi smarami plastycznymi

Analizując uzyskane wyniki przy zmiennych wartościach wymuszeń (nacisku i prędkości poślizgu), widać, że: badane smary plastyczne i ich kompozycje można podzielić – ze względu na właściwości przeciwzużyciowe na dwie grupy. Pierwszą stanowią dwa smary: litomos EP-25 oraz zrobiona kompozycja 1S + 6% PTFE. Mają one prawie płaską charakterystykę w całym obszarze badań (rys. 73 i 74). W drugiej grupie natomiast znajdują się pozostałe smary. Cechują się one charakterystykami zawierającymi bardzo wyraźne ekstrema: minima dla określonych wartości p i v . Oznacza to: w pierwszym wypadku szerokie spektrum stosowalności wymienionych dwóch smarów, w drugim zaś wypadku można myśleć o możliwościach stosowania tych smarów w ściśle określonym punkcie wykresu, tj. w okolicach minimum p i v .

Trzeba podkreślić, że najbardziej trafnej ilościowej oceny efektywności smarowania smarami plastycznymi i ich kompozycjami ze smarami stałymi można dokonywać tylko na podstawie testów przeprowadzonych przy zmiennych wartościach wielkości wejściowych (najracjonalniej, gdy stosuje się metodę planowanego eksperymentu), przy czym zaleca się przyjmować możliwie szeroki przedział zmienności wielkości wejściowych, szczególnie dla nacisku i prędkości poślizgu. Wtedy wiarygodność przeprowadzonych oszacowań jest największa.

Literatura

- [1] ACHMATOV A.F., *Molekuljarnaja fizyka graničnogo trenija*, Mašgiz, Moskva 1963.
- [2] AJNBINDER S.B., LOGINOVA A.JA., *Adgezionnoe vzaimodejstvie pri trenii metall – polimernych i polimer – polimernych par*, *Mechanika polimerov*, 1976, No. 5, 831–837.
- [3] ARTAMONOV A.JA., BARSEGJAN Š.E., REPKIN JU.D., *Issledovanie smazočnych svojstv disulfidov molibdena i volframa*, *Poroškovaja Metallurgija*, 1968, Nr 12 (72), 53–58.
- [4] BARANOV N.G., *Klassifikacija svojstva, oblasti primenenija poroškovych antifrikcionnych materialov*, *Trenie i iznos*, 1991, T. 12, No. 5, 905–913.
- [5] BARTZ W.J., *Getriebeschmierung*, Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen 1989.
- [6] BARTZ W.J., *Schmierung mit Molybdändisulfid. Analyse bisheriger Erkenntnisse über die MoS₂ – Feststoffschmierung*, *Tech. Rundschau*, 1969, 61, Nr. 49, 3, 5, 7.
- [7] BARTZ W.J., *Schmierung mit Molybdändisulfid. Analyse bisheriger Erkenntnisse über die MoS₂ – Feststoff – Schmierung*, *Tech. Rundschau*, 1969, 61 Nr. 44, 5, 7, 9, 11.
- [8] BARWELL F.T., *Łożyskowanie*, WNT, Warszawa 1984.
- [9] BEŁYJ V.A., SVIRIDENOK A.I., PETROKOVEC M.I., SAVKIN V.G., *Trenie i iznos materialov na osnove polimerov*, Minsk 1976.
- [10] BEŁYJ V.A., SVIRIDYONOK A.I., SMURUGOV U.A., NEVZOROV V.V., *Adhesive wear of polymers*, in W. A. Gleaser, K. C. Ludeman and S.K. Rhee (eds), *Proc. Int. Conf. on the Wear of Materials*, St. Louis, MO, April 1077, American Society of Mechanical Engineers, New York 1977, 526–531.
- [11] BEŁYJ V.A., MICHNIEWIČ N.N., SMURUGOV V.A., *O roli i mehanizme vlijanja polimernych napolnitelej na nesuščuju sposobnost smazočnogo sloja*, *Trenie i iznos*, 1986, T. 7, No. 3, 408–413.
- [12] BEGELINGER A., DE GEE W. J., SALOMON G., *Failure of thin film lubrication – function-oriented characterization of additives and steels*, *ASLE Trans*, 1980, Vol. 23, No. 1, 23–34.
- [13] BOWDEN F.P., TABOR D., *Reibung und Schmierung fester Körper*, Springer Verlag, Berlin (Göttingen) Heidelberg, 1959.
- [14] BOWDEN F.P., TABOR D., *Trenie i smazka č II*, *Mašinstroene*, Moskva 1969.
- [15] BOGDANOVIČ P.N., BELOV V.M., SYSOEV P.V., *Temperatura na lokalnych učastkach skolzjaščego kontakta*, *Trenie i iznos*, 1993, T. 14, No. 5, 842–850.
- [16] BRAITWAITE E.R., ROWE G.W., *Principles and applications of lubrication with solids*, *Scientific Lubrication*, 1963, 15, No. 3, 92–110.
- [17] BRAITHWAITE E.R., *Tverdye smazočnye materially i antifrikejonnye pokrytija*, *Chimija*, Moskva 1967.

Literatura

- [18] BRAITWAITE E.R., *Lubrication and Lubricants*, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, London, New York 1967.
- [19] BRAINARD W.A., BUCKLEY D.M., *Adhesion and friction of PTFE in contact with metals as studied by Auger spectroscopy, field ion and scanning electron microscopy*, *Wear*, 1973, Vol. 4, 26.
- [20] BRAYANT P.J., GUTSHALL P.Z., TAYLOR L.H., *A study of mechanisms of graphite friction and wear*, *Wear*, 1964, Vol. 7, Nr 1, 118–128.
- [21] BUCKLEY D.H., *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication*, Elsevier, New York, 1981.
- [22] BUCKLEY D.H., BRAINARD W.A., *The atomic nature of polymer–metal interactions in adhesion, friction and wear*, in L. H. Lee (ed.), *Advances in Polymer Friction and Wear*, Plenum, New York, 1974, 315–328.
- [23] BUJANOVSKIJ I.A., *Ocenka verhnego temperaturnogo predela effektivnogo dejstvija chimičeski aktivnych prisadok pri graničnoj smazke*, *Trenie i iznos*, 1982, T. III, No. 4, 723–727.
- [24] BUJANOVSKIJ I.A., *Energii aktivacii processov realizacii perechodnych temperatur pri graničnoj smazke*, *Trenie i iznos*, 1991, T. 12, No. 6, 1094–1107.
- [25] BUJANOVSKIJ I.A., *Razvitie issledovanij perechodnych temperatur pri graničnoj smazke*, *Trenie i iznos*, 1995, T16, No. 2, 345–366.
- [26] BUJANOVSKIJ I.A., *Ocenka verhnego temperaturnogo predela effektivnogo dejstvija chimičeski aktivnych prisadok pri graničnoj smazke*, *Trenie i iznos*, 1982, T. III, No. 4, 723–727.
- [27] BUJANOVSKIJ I.A., *Temperaturno–kinetičeskij metod ocenki temperaturnych predelov rabotosposobnosti smazočnych materialov pri tjaželych režimach graničnoj smazki*, *Trenie i iznos*, 1993, T. 14, No. 1, 129–142.
- [28] CAMPBELL W., *Lubrication Engineering*, 1953, 9, No. 4, 195
- [29] CAPANIDIS D., *Badania tribologiczne kompozytów ślizgowych na bazie polioksymetylenu (POM) – Tarnoformu*, *Tribologia*, 2004, nr 3, 25–33.
- [30] CHOLODILOV O.V., *Rol ekspluatacionnogo režima v mechanizme iznašivaniija i frikcion-nogo perenosa polimerov*, *Trenie i iznos*, 1984, T. V, No. 4, 637–643.
- [31] CHOLODILOV O.V., *Vlijanie skorosti skolženija na osobiennosti iznašivaniija termoplastov*, *Trenie i iznos*, 1984, T. V, 431–436.
- [32] CHO M.H., BAHADUR S., *Study of the tribological synergistic effects in nano CuO–filled and fiber–reinforced polyphenylene sulfide composites*, *Wear*, 2005, No. 258, 835–845.
- [33] CLAYTON D., *Proceedings of General Discussion on Lubrication and Lubricants*, London, 1937, Vol. 2, 274.
- [34] CODMAN P., GOSSEDGE G. M., *Studies of Polytetrafluoroethylene Transfer Layers Produced by Rubbing in Ultrahigh Vacuum using a Relatively Simple Apparatus*, *Wear*, 1978, Vol. 51, No. 1, 57–65.
- [35] CZARNY R., *Smary plastyczne*, WNT, Warszawa 2004.
- [36] CZARNY R., KRAWIEC S., LAWROWSKI Z., *Niektóre zagadnienia smarowania smarami plastycznymi*, *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 1987, R. 22, z. 3/4, 229–249.

Literatura

- [37] CZAPSKI W., *Krajowe materiały smarowe z MoS₂*, Technika smarownicza, 1971, Vol. II, Nr 4, 14–16.
- [38] CZICHOS H., KRISCHKE K., *Investigation into film failure (transition point) of lubricated concentrated contact*, Wear, 1972, Vol. 22(3), 321–356.
- [39] CZICHOS H., *Failure modes of sliding lubricated concentrated contact*, Wear, 1974, Vol. 28(1), 95–101.
- [40] ČERSKIJ I.N., *O kriterijach rabotosposobnosti i prognozirovanii dolgovečnosti metallopolimernych uzlov trenija*, Trenie i iznos, 1980, T. I, No. 6, 1021–1028.
- [41] DĄBROWSKI J.R., MEYER K., *Zjawiska synergizmu i antagonizmu składników smarów podczas tarcia*, Tribologia, 1994, Nr 3, 206–210.
- [42] DE-LI GONG, BING ZHANG, QUN-JI XUE, HONG-LI WANG, *Effect of Tribochemical Reaction of Polytetrafluoroethylene Transferred Film with Substrates on its Wear behaviour*, Wear, 1990, Vol. 137, 267–273.
- [43] DERIAGIN B.V., KROTOVA N.A., *Adgezija tverdych tel*, Nauka, Moskva 1973.
- [44] DUBINIIN A.D., *Energetyka trenija i iznosa detalej mašin*, Gosudarstvennoe naučno-techničeskoe izdatelstvo mašinostroitelnoj literatury. Moskva Kiev, 1963.
- [45] Encyklopedia Techniki, WNT, Warszawa 1993.
- [46] EPIFANOV G.I., *O dvoučlennom zakone trenija*, Zb. Issledovanie po fizyke tverdovo tela, 1975, AN SSSR.
- [47] EVDOKIMOV I.N., ELISEER N.JU., PIČUGIN V.F., SJUNJAEV R.Z., *Issledovanie prirody protivoznosnogo dejstvija metallosoderžaščich prisadok k smazočnym materialom*, Trenie i iznos, 1989, T. 10, No. 4, 699–705.
- [48] EVDOKIMOV JU., SANČES S.S., SUCHORUKOV N.A., *Vlijanie poverchnostnoj aktivnosti polimerov v period destrukcji na processy trenija i iznosa par plastmassa–metall i metall–metall*, Mechanika polimerov, 1973, No. 3, 520–525.
- [49] FUKS G.I., *Vlijanie polimolekularnogo graničnogo sloja na statičeskoe trenie*. Zb. „Teoria smazočnogo dejstvija i novye materialy”, Nauka, Moskva 1965.
- [50] FUKS G.I., *Svojstva graničnych sloev smazočnych masel i ich vlijanie na iznos*. Fizyko-chimičeskaja Mechanika Materialov, Nr 5, t. 5, 1969, 552–558.
- [51] FUKS G.I., KUTEJNIKOVA Z.A., BLECHEROV M.M., *O dvuchsložnoj smazke*. Issledovanija po fizikochimii kontaktnych vzaimodejstvij, Bašizdat, Ufa 1971.
- [52] FUKS I.G., *Dobavki k plastičnym smazkam*, Chimja, Moskva 1982.
- [53] FUKS G.I., *Adsorbcija i smazočnaja sposobnost masel*, Trenie i iznos, 1983, T. IV, No. 3, 398–414
- [54] GANT A.J., GEE M.G., MAY A.T., *The evaluation of tribo–corrosion synergy for WC–Co hardmetals in low stress abrasion*, Wear, 2004, No. 256, 500–516.
- [55] GARKUNOV D.N., *Tribotechnika*, Mašinostroenie, Moskva 1985.
- [56] GÄNSHEIMER J., *Influence of certain vapors and liquids on the frictional properties of molybdenum disulfide*, ASLE Trans., 1967, 10, No. 4, 390–397, Discuss. 397–399. Gleitparungen, Materialprüf, 1975, Bd. 17, No. 10, 366–372.
- [57] GÄNSHEIMER J., *A review on chemical reactions of solid lubricants during friction*, ASLE Trans., 1972, Vol. 15, No. 4, 244–251.

Literatura

- [58] GOLEGO N.L., *Schvatyvanije v mašinach i metody jeho ustranienija*, Izdatelstvo Technika, Kijev 1965.
- [59] GRATTAN P.A., LANCASTER J.K., *Abrasion by lamellar solid lubricants*, Wear, 1967, 10, Nr 6, 453–468.
- [60] GRIBAJLO A.P., ATROŠČENKO P.V., *Vlijanie medsoderžaščich napolnitelej na nekotorye tribologičeskie charakteristiki plastičnych smazok*, Trenie i iznos, 1987, T. 8, No. 6, 1121–1126.
- [61] GRIBAJLO A.P., *Issledovanie vlijanija iodida medi v plastičnom materiale na parametry trenija*, Vestnik mašinostroenija, 1984, No. 8, 28–29.
- [62] GRONOSTAJSKI J., *Obróbka plastyczna metali*, Praca zbiorowa, Skrypt Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1973.
- [63] GRONOSTAJSKI J., *Mechanika procesów obróbki plastycznej*, Skrypt Politechniki Wrocławskiej, 1983.
- [64] HALTNER A.J.L., *An evaluation of the role of vapor lubrication mechanisms in MoS₂*, Wear, 1964, Vol 7, Nr 1, 102–117.
- [65] HEBDA M., WACHAL A., *Trybologia*, WNT, Warszawa 1980.
- [66] HERSCHEL W.H., *Viscosity and friction*, SAE Journ. 1972, Vol. 10, 31–38.
- [67] HOPKINS V., CAMPBELL MAHLON E., *Important considerations in the use of solid film lubricants*, Lubric. Eng., 1971, 27, Nr 11, 386–392.
- [68] ISHIKAWA N., KOBAYASHI Y., *Ftor, chimija i primenenie*, Mir, Moskva 1982.
- [69] JANECKI J., HEBDA M., *Tarcie, smarowanie i zużycie części maszyn*, WNT, Warszawa 1969.
- [70] JAIN V. K., BAHADUR S., *Material transfer polymer – polymer sliding*, Wear, 1978, Vol. 46, No. 1, 177–88.
- [71] JILBERT G.H., FIELD J.E., *Synergistic effects of rain and sand erosion*, Wear 243 (2000), 6–17.
- [72] JOST H.P., *Some notes on the application of molybdenum disulphide to anti-friction bearings*, Scient. Lubric., 1998, November, t. 10, 95–102.
- [73] KAR M.K., BAHADUR S., *Micromechanism of Wear at Polymer – Metal Sliding Interface*, Wear, 1978, Vol. 46, No. 1, 189–202.
- [74] KACHLIK K., *Ropa naftowa i jej produkty*, PWT, Katowice, 1982.
- [75] KALININ A.A., MELNIKOV V.G., JUDINA T.F., LAZJUK JU.N., *Sravnitel'naja effektivnost nekotorych napolnitelej serijnych plastičnych smazok*, Trenie i iznos 1988, T. 9, No. 1, 173–177.
- [76] KERRIDGE M., *Metal Transfer and Wear Process*, Proc. Roy. Soc. Ser.B, 1985, Vol. 68, No. 427, 400–407.
- [77] KEY E., *The korrosion of steel in contact with molybdenum disulphide*, Wear, 1968, Nr 12, 165–171.
- [78] KOPALIŃSKI W., *Słownik wyrazów obcych i zwrotów obcojęzycznych*, Wiedza Powszechna, Warszawa, 1988.
- [79] KOCTECKIJ B.I., BERŠADSKIJ L.I., *Normalnoe trenije i javlenija povreždaemosti v mašinach*, Mašinovedenie, 1970, Nr 1, 94–103.

Literatura

- [80] КОСТЕЦКИЙ В.И., БЕРШАДСКИЙ Л.И., АРОНОМ В.А., *Динамическое равновесие процессов при трении и износе металлов*, ДАН СССР, Т.180,1.
- [81] КОСТЕЦКИЙ В.И., ЛИННИК Ю.И., *Исследование энергетического баланса при внешнем трении металлов*. Машиноведение, 1968, № 5, 28–33.
- [82] КОСТЕЦКИЙ В.И., НАТАНСОН М.Е., *Исследование состояния поверхности металла при граничной смазке с присадками*, Физико-химическая Механика Материалов, 1969, № 5, т. 5, 559–564.
- [83] КОСТЕЦКИЙ В.И., *Трение, смазка и износ в машинах*, Издательство Техника, Киев 1970.
- [84] КОСТЕЦКИЙ В.И., НАТАНСОН М.Е., БЕРШАДСКИЙ Л.И., *Механохимические процессы при граничном трении*, Наука, Москва 1972.
- [85] KRAWIEC S., LAWROWSKI Z., *Skuteczność smarowania kompozycjami smar plastyczny – proszki polimerów*, Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, 1996, Z. 1 (105), Vol 31, 7–21.
- [86] KRAWIEC S., *Synergizm proszku PTFE i cyny w smarze litowym podczas tarcia mieszane*. Tribologia 2/2007 (212), 367–380.
- [87] KRAWIEC S., KRAWIEC M., *Badania właściwości tribologicznych litowego smaru plastycznego zmodyfikowanego proszkiem ołowiu i PTFE*, Tribologia nr 4/2010 (232), 235–243.
- [88] KRAWIEC S., *On the mechanism of the synergistic effect of PTFE and copper in a lithium grease lubricant*, Industrial Lubrication and Tribology, 2011, Vol. 63, No. 3, 171–177.
- [89] KRAWIEC S., *Wpływ gatunku i ilości smaru stałego na głębokość zalegania odkształceń w warstwie wierzchniej*, Prace Naukowe IKiEM Politechniki Wrocławskiej, 1989, nr 54, Ser.: Stud. Mater. nr 24, 119–131.
- [90] KRAWIEC S., *Wpływ ilości MoS_2 w smarze plastycznym na efektywność smarowania łożysk ślizgowych*, Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, PAN, 1991, vol. 26, z. 1, 47–58.
- [91] KRAWIEC S., *Skuteczność smarowania smarem plastycznym napełnionym proszkiem miedzi*, materiały XXII Jesiennej Szkoły Tribologicznej nt. „Zużycie tribologiczne – teoria, badania i problemy utylitarne”, Gliwice – Ustroń, wrzesień 1998, 149–154.
- [92] KRAWIEC S., *Wpływ rodzaju napełniacza w smarze plastycznym na efektywność smarowania w stalowych skojarzeniach ślizgowych*. Tribologia nr 2/2009 (224), 53–61.
- [93] KRAWIEC S., *Synergia wybranych wypełniaczy w smarze plastycznym*, Materiały konferencyjne XXI Jesiennej Szkoły Tribologicznej nt. „Smarowanie węzłów tarcia maszyn i urządzeń, współczesne tendencje rozwoju teorii i badań”, Łódź – Arturówek, 9–12 września 1996r., 273–276.
- [94] KRAWIEC S., *Wpływ granulacji proszku miedzi i jego stężenia w smarze plastycznym na efektywność smarowania*, Tribologia, Nr 5/2006 (209), 79–96.
- [95] KRAWIEC S., *Optymalizacja stężenia PTFE w smarze plastycznym metodą minimalnej objętości funkcji zużycia*, Tribologia, Nr 3/2004 (185), 207–215.
- [96] KRAWIEC S., *The synergistic effect of copper powder with PTFE in grease lubricant under mixed friction conditions*, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2011, Vol. 11, nr 2, 379–390.
- [97] KRAWIEC S., LAWROWSKI Z., *Einfluss des Graphitzustandes auf die Schmierfähigkeit der Mischung: Schmierfett – Graphit*, Schmierungstechnik, 1980, Nr 7, 215–217.

Literatura

- [98] KRAWIEC S., LAWROWSKI Z., *Efektywność smarowania wysokoobciążonych łożysk ślizgowych kompozycjami grafitowymi*, Technika Smarownicza, Tribologia, 1979, Nr 1, 9–14.
- [99] KRAČUN A.T., ZOBOV E.V., MORAR V.E., BRUCHIS M.M., KRAČUN S.V., *Issledovanie vlijanija tverdogo smazočnogo materiala na protivoznosnye, protivozadirnye i antifrictionnye svojstva plastičnych smazok*, Trenie i iznos, 1981, T. II, No. 5, 856–863.
- [100] KRÓL M., *Właściwości trybologiczne modyfikowanego smaru litowego*, Trybologia, 1989, 3, 15–19.
- [101] KRÓL M., *Badania miedziowania tarcowego powierzchni stalowych smarami z dodatkiem miedzi*, Trybologia, 1986, No. 3, 18–20.
- [102] KULCZYCKI A., WACHAL A., *Problemy energetyczne trwałości warstwy granicznej*, Trybologia, 1985, No. 3, 21–23.
- [103] KURAEVA L.N., GOLDENBERG A.L., CAIDOV G.V., ZOŁOTAREV V.M., *Issledovanie metodom mnogokratno narušenno go połnogo vnutrennego otryženija poverchnosti plenok politetraforetilena*, Vysokomolekuljarnye soedinenija, 1977, T. XIXB, No. 3, 241–245.
- [104] KUŽAROV A.S., FISENKO O.V., *Vlijanie medsoderžaščich dobavok na tribotechničeskie svojstva plastičnoj smazki ciatim – 201*, Trenie i iznos, 1992, T. 13, No. 2, 317–323.
- [105] KUŽAROV A.S., ONIŠČUK N.JU., SUČKOV V.V., *Vlijanie medsoderžaščich dobavok na tribotechničeskie svojstva plastičnoj smazki lita*, Trenie i iznos, 1989, T.10, No. 5, 901–908.
- [106] KUŽAROV A.S., ONIŠČUK N.JU., *Vlijanie aromaticeskich osnovanij Šiffa na tribotechničeskie svojstva medsoderžaščich plastičnych smazok v pare trenija stal–stal*, Trenie i iznos 1987, T.8, No. 6, 1105–1110.
- [107] KUŽAROV A.S., ČUVAEV V.V., MERINOV B.V., SUČKOV V.V., KUDRJACEV V.I., *Issledovanie struktury graničnogo sloja i vlijanija kompleksobrazujuščich prisadok na tribotechničeskie svojstva pary trenija mednyj splav – stal*, Trenie i iznos, 1987, T. 8, No. 5, 851–861.
- [108] LAWROWSKI Z., *Technika smarowania*, PWN, Warszawa 1996.
- [109] LAWROWSKI Z., *Tribologia. Tarcie zużywanie i smarowanie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
- [110] LANCASTER J. K., *Anisotropy in the mechanical properties of lamellar solids and its effect an wear and transfer*, Wear, 1966, 9, Nr 3, 169–188.
- [111] LEBEDEV V.M., SMIRNOV N.A., *Iznosostojkost par trenija stal – stal, smazyvaemych metalloplakirujuščimi smazkami*, Trenie i iznos, 1986, t. VII, No. 5, 888–893.
- [112] *Leksykon Naukowo Techniczny*, WNT, Warszawa, 1989.
- [113] LIVŠIC E.M., *Teorija molekuljarnych sil pritjaženija meždy tverdymi telami*, Žurnal eksperimentalnoj i teoretičeskoj fiziki, 1955, T. 29, Vyp. 1(7), 94–110.
- [114] LITVINENKO A.G., GUREV A.A., FUKS I.G., FEDOROVA T.V., *Ulučšenje kačestva plastičnych smazok putem vedenija prisadok*, IX Smarownicza Konferencja Naukowo Techniczna, Postęp w Technice i Gospodarce Smarowniczej, Kraków, 4–6 listopad 1975, Referaty – część II, 146–150.

Literatura

- [115] MAJOROVA L.A., *Metod ocenki smazočnoj sposobnosti vysokotemperaturnych smazok v širokom diapazone temperatur*, Zb. Metody ocenki eksploatacyjnych svojstv reaktivnyh topliv i smazočnyh materialov, Mašinostroenie, Moskva 1966.
- [116] MAJOROVA L.A., *Tverdye nieorganičeskije veščestva v kačestve vysokotemperaturnych smazok*, Nauka, Moskva 1971.
- [117] MAKINSON K.P., TABOR D., *The friction and transfer of PTFE*, Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1964, Vol. 281, No. 1384, 49–56.
- [118] MARCZAK R., *Oddziaływanie materiałów w obszarze tarcia*, Materiały z XI Szkoły Tribologicznej, Opory tarcia i sposoby jego zmniejszenia, Rynia 1982, 111–146.
- [119] MATVEEVSKIJ R.M., *Razvitie teorii graničnoj smazki*, Trenie i iznos, 1990, T. 11, No. 6, 1103–1111.
- [120] MATVEEVSKIJ R., CICINADZE A., BUJANOVSKIJ I.A., GRINZBURG A., *Vlijanie temperatury na narušenie smazočnogo sloja pri trenii v usloviach graničnoj smazki*, Izdatelstvo Nauka, Moskva 1982.
- [121] MATVEEVSKIJ R.M., BUJANOVSKIJ I.A., LAZOVSKAJA O.V., *Protivzadirnaja stojkost smazočnyh sred pri trenii v režime graničnoj smazki*, Moskva 1978.
- [122] MELNIČENKO I.M., GRIBAJŁO A.P., *O vzaimodejstvii napolnennoj zakisju medi plstičnoj smazki z poverchnostjami tverdyh tel pri trenii*, Trenie i iznos, 1980, T. I, No. 5, 911–914.
- [123] MICHAŁOWSKA J., *Paliwa, oleje i smary*, Wyd. Komunikacji i Łączności, Warszawa 1973.
- [124] MITCHEL D.C., PRATT G.G., *Proceedings, Lubrication and Wear Conference*, London, 1958, 416–423.
- [125] MITTMANN H.U., CZICHOS H., *Reibungsmessungen und Oberflächenuntersuchungen an Kunststoff–Metall–Gleitparungen*, Materialprüf, 1975, Bd. 17, No. 10, 366–372.
- [126] Moore F. D., *Osnovy i primienienija triboniiki*, Izdatelstvo Mir, Moskva 1978.
- [127] MORAR V.E., KRAČUN A.T., KRAČUN S.V., ČOBANY A.C., *Issledovanie smazočnyh svojstv nekotorych soedinenij medi*, Trenie i iznos, 1987, T. 8, No. 2, 274–280.
- [128] MURAKI M., YANAGI Y., SAKAGUCHI K., *Synergistic effect on frictional characteristics under rolling – sliding conditions due to a combination of molybdenum dialkyldithiocarbamate and zinc dialkyldithiophosphate*, Tribology International, 1997, Vol. 30, No. 1, 69–75.
- [129] NAZARENKO T.I., LOZNECOVA N.N., ŠČEGOLEV G.G., TOPOROV JU.P., *Issledovanie smazočnyh svojstv masel z dobavkami medsoderžaščich soedinenij*, Trenie i iznos, 1992, T.13, No. 2, 324–327.
- [130] ONIŠČUK N.JU., KUŽAROV A.S., KUTKOV A.A., POPOV JU.I., POŁTAVEC JU.G., STENKO D.A., *Ulučšenie tribotechničeskich svojstv metalloplakirujuščich plastičnyh smazok kompleksoobrazujuščimi soedinenijami*, Trenie i iznos, 1981, T. 2, No. 4, 625–629.
- [131] PANSZIN J.A., MAŁKIEWICZ S.G., DUNAJEWSKA C.S., *Tworzywa fluorowe*, WNT, Warszawa 1982.
- [132] PASTERUK T., STARCZEWSKI L., *Kryterium ΔT a trwałość warstw granicznych syntetycznych olejów lotniczych*, Materiały XVI Jesiennej Szkoły Tribologicznej nt.

Literatura

„Wpływ środowiska na stan warstwy wierzchniej i kinetykę procesu tribologicznego”, Piła-Tuczno 19–24 września 1988, 70–74.

- [133] PETRYS T., KIJOWSKA R., *Smary molibdenowe w technice*, WNT, Warszawa 1967.
- [134] PYTKO S., *Podstawy Tribologii i Techniki Smarowniczej*, Skrypt 1164 AGH, 1989.
- [135] PYTKO S., MARZEC S., *Ocena tribologicznych właściwości cieczy opartych na kompleksach miedzi i niklu – stosowanych podczas skrawania*, Tribologia, 1995, 4, 373–381.
- [136] PIČUGIN V.F., *Povyšenie iznosostojkosti stalnych par na osnove izbiratel'nogo perenosa v smazočnych masłach*, Trenie i iznos, 1983, T. IV, No. 5, 930–934.
- [137] PŁAZA S., *Wstęp do tribologii i trybochemia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2005.
- [138] PŁAZA S., *Tribochemia procesu tarcia*, Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, 1995, z.3(103), 371–389.
- [139] PŁAZA S., *Reakcje tribochemiczne powierzchni tarcia*, Tribologia, 1995, 4, 335–348.
- [140] POGOSJAN A.K., OGANESJAN K.V., *Javlenie frikcionnogo perenosa: osnovnye zakonomernosti i metody issledovanija*, Trenie i iznos, 1986, T. VII, No. 6, 998–1007.
- [141] POGOSJAN A.K., *Rasčet tołščiny plenki frikcionnogo perenosa i uslovija ee robotospobnosti*, Trenie i iznos, 1984, T. V, No. 2, 204–211.
- [142] POOLEY CH.M., TABOR D., *Friction and molecular structure: The behaviour of some thermoplastics*, Proc. Roy. Soc., 1972, Vol. A 329.
- [143] RAJBOV D.V., MATVEESKIJ R.M., FUKS I.G., BUJANOVSKI I.A., *Vlijanie medsoderžaščich dobavok na antifrikcionnye svojstva plastičnych smazok*, Trenie i iznos, 1989, T. 10, No. 6, 1100–1104.
- [144] REICK F.G., *Energy-Saving Lubricants Containing Colloidal PTFE*, Lubricating Engineering, 1982, Vol. 38, No. 10.
- [145] REŠETOV D.N., *Rabotospobnost i nadežnost detalej mašin*. Wyssšaja Škola, Moskva 1974.
- [146] ROACH A.E., GOODZEIT C.L., MUNNICUTT R.P., *Scoring characteristics of thirtyeight elemental metals in high speed sliding contact with steel*, Trans. A.S.M.E. 1986, No. 78, 1659–1667.
- [147] ROWE G.W., *Some observations on the frictional behavior of boron nitride and of graphite*. Wear 1976, Vol. 3, Nr 4, 274–285.
- [148] RUBCOVA Z.S., SENTJURICHINA L.N., *Tverdye smazočnye materialy na osnove disulfida molibdena*, Chimija i Technologija topliv i masel, 1965, Nr 11. 41–45.
- [149] RYMUZA Z., *Tribologia polimerów ślizgowych*, WNT, Warszawa 1986.
- [150] SALOMON G., GEE A. W. DE, ZAAT J.H., *Mechano-chemical factors in MoS₂ – film lubrication*, Mechanisms Solid Friction. Amsterdam – London – New York, 1964, 87–101, Discuss, 127–128.
- [151] SAVKIN V.G., SMURUGOV V.A., *Adgezija i perenos materiala pri trenii polimerov*, Trenie i iznos, 1983, T. IV, No. 1, 34–39.
- [152] SEMENOV A.P., NOŽENKOV M.V., *K voprosu o mechanizme smazočnogo dejstvija tverdych antifrikcionnych materialov*, Trenie i iznos, 1984, T. V, No. 3, 408–416.
- [153] SEMENOV A.P., POZDNJAKOV V.V., *O teorii grafitowych materialov pri vysokich temperaturach v vakume i gazovych sredach*, Mašinovedene, 1985, Nr 1, 91–103.

- [154] SEMENOV A.P., NOŽENKOV M.V., *K voprosu o mechanizme smazočnogo dejstvija tverdykh antifrikcionnykh materialov*, *Trenie i iznos*, 1984, T. V, No. 3, 408–416.
- [155] SENATREV A.N., SMURUGOV V.A., BIRAN V.V., SAVKIN V.G., *O načalnykh stadijah trenija i perenosa PTFE*, *Trenie i iznos*, 1993, T. 14, No. 5, 865–869.
- [156] SENATREV A.N., SMURUGOV V.A., SAVKIN V.G., *K mehanizmu frikcionnogo perenosa i samosmazivanija PTFE*, *Trenie i iznos*, 1991, T. 12, No. 6, 1023–1027.
- [157] SHEN G., ZHENG Z., Wan Y., Xu X., Cao L., Yue Q., Sun T., Liu A., *Synergistic lubricating effects of borate ester with heterocyclic compound*, *Wear* 246 (2000), 55–58.
- [158] SINICYN V.V., *Plastičnyje smazki v SSSR*, Moskva, 1984.
- [159] SMURUGOV V.A., *O toščine plenok frikcionnogo perenosa i ich effektivnosti*, *Trenie i iznos*, 1988, T. 9, No. 1.
- [160] SMURUGOV V.A., BIRAN V.V., KUPČINOV A.B., SAVKIN V.G., *Frikcionnyj perenos polimerov i ego svjaz z molekuljarnymi processami v zone kontakta*, *Trenie i iznos*, 1990, T. 11, No. 3, 521–525.
- [161] SOUZA V.A.D., NEVILLE A., *Corrosion and synergy in a WC–Co–Cr HVOF thermal spray coating – understanding their role in erosion – corrosion degradation*, *Wear*, 2005, 259, 171–180.
- [162] SPENGLER G., WUNSCH F., *Schmierung und Lagerung in der Feinwerktechnik*, VDI Verlag, Düsseldorf 1980, 182–185.
- [163] STARČENKO JU.P., MOVČUN V.M., MILECKIJ A.V., *Osobennosti protekanija teplych javlenij pri trenii stalnykh poverchnostej*, *Trenie i iznos*, 1989, T. 10, No. 2, 262–270.
- [164] STEJN R.P., *The sliding surface of PTFE, an investigation with the electron microscope*, *Wear*, 1988, 12.
- [165] STOLARSKI T., OLSZEWSKI O., *An experimental study of the frictional mechanism in a journal bearing lubricated with grease containing powdered PTFE*, *Wear*, 39(1976)2.
- [166] STOLARSKI T., *Próba wyjaśnienia mechanizmu tarcia oraz określenie własności użytkowych łożyska ślizgowego smarowanego mieszaniną smaru LT-4 i policzterofluoroetyleny*, 1975, Praca doktorska, Politechnika Gdańska, niepubl.
- [167] SUZUKI M., PRAT P., *Synergism of an MoS₂ sputtered film and a transfer film of a PTFE composite*, *Wear* 225–229 (1999), 995–1003.
- [168] SVIRIDENOK A.I., *Rol frikcionnogo perenosa v mechanizme samosmazivanija kompozicionnykh materialov*, *Trenie i iznos*, 1987, T. 8, No. 5, 773–778.
- [169] SVIRIDENOK A.I., SAVKIN V.G., SMURUGOV V.A., BEŁYJ V.A., *O mechanizme perenosa pri frikcionnom vzaimodejstvii polimerov*, *Mechanika polimerov*, 1973, No. 4, 668–672.
- [170] SZAKOWSKI A., *Smarowanie maszyn włókienniczych*. WNT, Warszawa 1981.
- [171] TABOR D., WINNE-WILLIAMS D.E., *The Effect of Orientation on the Friction of Polytetrafluoroethylene*, *Wear*, 1981, Vol. 4, 391–396.
- [172] VAJNŠTEJN V.E., SUČKOVA O.A., MEMELOV V.L., *Vlijane uslovij trenija na frikcionnye charakteristyki disulfida molibdena*. Mašinovedene, 1965, Nr 4, 176–183.
- [173] VAJNŠTEJN V.E., TROJANOVSKAJA G.I., *Suchije smazki i samosmazyvajuščiesja materiy*, Mašinostroenie, Moskva 1986.

Literatura

- [174] VIELIKOVSKIJ D.S., PODDUBNYJ V.N., *Konsistentne smazki*, Izd. Chimia, Moskva 1986.
- [175] VIEWIEG R., REIHER M. i in., *Kunststoff Handbuch*, Carl Hauser Verlag, München 1981.
- [176] VÖGTLE G.I., *Lexikon der Schmierungstechnik*. Francksche Verlagshandlung W. Keller, Stuttgart, 1984.
- [177] VOLOBUEV N.K., DANILOV V.D., KUZNECOV A.A., Vlijanie ultradispersnykh poroškov metallov na svojstva smazočnykh materialov, *Trenie i iznos*, 1994, T. 15, No. 5, 871–786.
- [178] WACHAL A., *Pewne zagadnienia pojęcia smarności*. Technika Smarownicza, 1973, Nr 5, 129–139.
- [179] WACHAL A., KULCZYCKI A., *Trybologiczne własności smarów plastycznych zawierających polimery niskotarciowe*, *Trybologia*, 1986, Nr 4–5, 21–23.
- [180] WYSOCKI M., *Systemy smarownicze w przemyśle ciężkim*. Śląsk, Katowice 1971.
- [181] ZERBE C., *Mineralöle und verwandte Producte*. Springer Verlag, Berlin 1972.
- [182] ZHANG T., HE D., WU Y., *Mechanisms responsible for synergy between fretting and corrosion for three biomaterials in saline solution*, *Wear* 250 (2001), 180–187.
- [183] ZHENG Y., YAO Z., WEI X., KE W., *The synergistic effect between erosion and corrosion in acidic slurry medium*, *Wear* 186–187 (1995), 555–561.
- [184] ZUM GAHR K.H., *Microstructure and wear of materials*, Tribology Series, 10, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio, 1987.