



mgr Marcin Barszcz

Wpływ samoorganizacji powierzchni
podczas tarcia powłok
ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B
na trwałość wybranych elementów maszyn

*Promotor:
prof. dr hab. inż. Mychajło Paszeczko*

ROZPRAWA DOKTORSKA

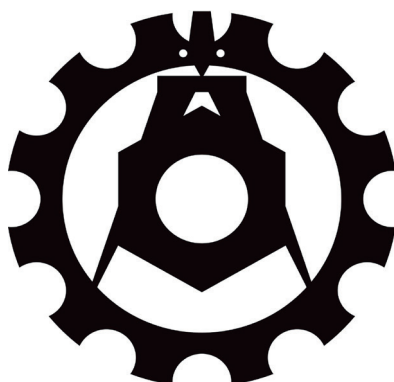
*Serdeczne podziękowania składam Panu Promotorowi
prof. dr. hab. inż. Mychajło Paszeczko
za naukową opiekę, życzliwość, wyrozumiałość,
poświęcony czas na dyskusje
oraz cenne wskazówki udzielane mi podczas badań
i opracowywania wyników*

*Pragnę również podziękować osobom,
z którymi współpracowałem w czasie realizacji
niniejszej pracy za okazałą pomoc i cenne wskazówki
oraz Mojej Rodzinie i przyjaciołom za wsparcie*

POLITECHNIKA LUBELSKA

WYDZIAŁ MECHANICZNY

ROZPRAWA DOKTORSKA



Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 Lublin

mgr Marcin Barszcz

Wpływ samoorganizacji powierzchni
podczas tarcia powłok
ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B
na trwałość wybranych elementów maszyn

Promotor:

prof. dr hab. inż. Mychajło Paszeczko



Politechnika Lubelska
Lublin 2015

SPIS TREŚCI

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ.....	7
WPROWADZENIE	8
1. ANALIZA STANU WIEDZY	10
1.1. Warstwa wierzchnia elementów maszyn.....	10
1.1.1. Technologiczna i eksploatacyjna warstwa wierzchnia.....	11
1.2. Samoorganizacja w procesie tarcia	14
1.2.1. Warunki i zastosowanie samoorganizacji systemów tribologicznych	17
1.2.1.1. Warunek energetyczny	18
1.2.1.2. Warunek kinetyczny.....	19
1.2.1.3. Warunek strukturalno-wytrzymałościowy	19
1.2.1.4. Zastosowanie samoorganizacji systemów tribologicznych.....	20
1.2.2. Formowanie struktur wtórnych w procesie tarcia	21
1.2.3. Zjawisko selektywnego przenoszenia w procesie tarcia	28
1.2.4. Segregacja atomów w procesie tarcia	35
1.3. Wykorzystanie nowoczesnej aparatury do badania powierzchni tarcia	37
1.4. Rodzaje i wytwarzanie materiałów odpornych na zużycie	43
1.4.1. Powłoki odporne na zużycie ściernie	43
1.4.2. Wytwarzanie stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B.....	46
1.4.3. Wytwarzanie powłok metodami napawania GMA	49
1.5. Podsumowanie analizy stanu wiedzy	51
2. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY	53
3. OBIEKT I METODY BADAŃ	55
3.1. Obiekt badań	55
3.2. Metodyka badawcza	56
3.2.1. Badania podstawowe	57
3.2.1.1. Pomiary twardości.....	57
3.2.1.2. Badania tribologiczne.....	57
3.2.1.3. Pomiary chropowatości powierzchni.....	60
3.2.2. Badania samoorganizacji powierzchni tarcia	60
3.2.2.1. Badania struktury i składu chemicznego powłok	60

3.2.2.2. Pomiary mikrotwardości	61
3.2.2.3. Badania nanotwardości i modułu Younga	61
3.2.2.4. Obserwacje mikroskopowe powierzchni tarcia	62
3.2.2.5. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna	62
3.2.2.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa	63
3.2.2.7. Badania rentgenograficzne.....	64
3.2.2.8. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów	65
3.2.3. Statystyczna ocena wyników badań.....	66
4. OPIS WYNIKÓW BADAŃ	68
4.1. Badania podstawowe	68
4.1.1. Pomiary twardości	68
4.1.2. Właściwości tribologiczne warstwy wierzchniej materiałów węzła tarcia	69
4.1.3. Chropowatość powierzchni	79
4.2. Badania samoorganizacji powierzchni tarcia	82
4.2.1. Struktura i skład chemiczny	83
4.2.2. Pomiar mikrotwardości	87
4.2.3. Mikrostruktura powierzchni tarcia.....	90
4.2.4. Pomiar nanotwardości i modułu Younga	93
4.2.5. Analiza składu chemicznego XRF	95
4.2.6. Analiza powierzchni SEM/EDS	97
4.2.7. Rentgenowska analiza fazowa	107
4.2.8. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS	112
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE.....	127
5.1. Przykłady praktycznego zastosowania stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B ..	127
5.2. Wnioski końcowe	129
5.3. Możliwe kierunki dalszych prac badawczych	130
SPIS RYSUNKÓW	131
SPIS TABEL	135
BIBLIOGRAFIA.....	136
STRESZCZENIE	149
ABSTRACT	150
ZAŁĄCZNIKI.....	151

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

TWW	technologiczna warstwa wierzchnia
EWW	eksploatacyjna warstwa wierzchnia
I.S.	przedział samoorganizacji
S.L.	poziom samoorganizacji
μ	współczynnik tarcia
I	intensywność zużycia
ZSP	zjawisko selektywnego przenoszenia
SP	selektywne przenoszenie
AES	spektroskopia elektronów Augera
XRF	rentgenowska spektrometria fluorescencyjna
SEM/EDS	skaningowa mikroskopia elektronowa/mikroanalizator rentgenowski z dyspersją energii
XRD	dyfrakcyjna rentgenowska analiza fazowa
XPS	rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
Z_m	zużycie masowe, <i>mg</i>
<i>m</i>	masa próbki lub przeciwpróbki, <i>mg</i>
<i>E</i>	moduł Younga, <i>MPa</i>
HRC	twardość Rockwella
HV	twardość Vickersa
<i>Z</i>	liczba atomowa
atm.	atomowa jednostka masy
% mas.	zawartość w procentach masowych
% at.	zawartość w procentach atomowych
X	promieniowanie rentgenowskie
R_a	parametr chropowatości, μm
GMA	napawanie elektrodą topliwą w osłonie gazowej
MIG	spawanie elektrodą topliwą w osłonie gazu obojętnego
MAG	spawanie elektrodą topliwą w osłonie gazu aktywnego

WPROWADZENIE

Ciągły rozwój różnych gałęzi przemysłu, a w szczególności motoryzacyjnego, maszynowego, górniczego, rolniczego i lotniczego, wymusza poszukiwanie nowych rozwiązań konstrukcyjnych i materiałowych zwiększających trwałość współpracujących elementów maszyn i urządzeń. Prace badawcze w tym zakresie dotyczą przede wszystkim ich warstw powierzchniowych.

Właściwości warstwy powierzchniowej mają decydujący wpływ na trwałość eksploatacyjną wyrobów stosowanych na współpracujące elementy maszyn i urządzeń. W większości przypadków uszkodzenia warstwy powierzchniowej poszczególnych elementów spowodowane są procesami tarcia i zużycia. Dlatego więc w celu zwiększenia ich trwałości konieczne są działania prowadzące do zmniejszenia tarcia i zużycia materiałów węzłów tarcia. Celowe jest więc świadome wpływanie na tworzenie warstwy wierzchniej o określonych właściwościach, które istotnie zwiększają odporność na zużycie tribologiczne oraz znacznie przedłużają trwałość materiałów konstrukcyjnych.

W celu zmniejszenia tarcia i zużycia, najczęściej dąży się do zwiększenia twardości powierzchni. W przemyśle stosuje się wiele metod podwyższenia twardości części maszyn i urządzeń m.in. poprzez zastosowanie nawęglania, azotowania, chromowania, cyjanowania, powierzchniowego hartowania, napawania, PVD, CVD i innych. Wieloletnie doświadczenia pokazały, że w dużej mierze pozwoliło to zwiększyć niezawodność i trwałość współpracujących części maszyn. Jednak wraz ze wzrostem jednostkowych obciążeń oraz pogarszających się warunków pracy węzłów tarcia (zmienne i nieustabilizowane wielkości oporów tarcia i zużycia, wzrost temperatury, częściowa utrata środka smarnego lub jego właściwości) tradycyjne metody podwyższenia odporności na zużycie, a tym samym trwałości eksploatacyjnej, nie zawsze w pełni są efektywne. Jednym z rozwiązań przeciwdziałającym tym problemom jest poszukiwanie materiałów, które w procesie tarcia wykazują się samoorganizacją powierzchni. Zjawisku temu może towarzyszyć formowanie struktur wtórnych, selektywne przenoszenie i segregacja atomów na powierzchni tarcia. Powoduje to zmiany intensywności zużycia, współczynnika tarcia i chropowatości powierzchni. Według obecnego stanu wiedzy samoorganizacja powierzchni tarcia ma istotny wpływ na poprawę właściwości tribologicznych węzłów tarcia. Zagadnienie to jednak nie jest dostatecznie zbadane. Z literatury polskiej jak i zagranicznej wynika, że stan wiedzy w tym zakresie jest niewystarczający.

Samoorganizacja powierzchni tarcia wiąże się z tworzeniem warstw powierzchniowych bezpośrednio w procesie eksploatacji. Powstają eksploatacyjne warstwy wierzchnie, które rozdzielają elementy współpracujące tarciowo. Odgrywają one istotną rolę w systemie tribologicznym. Zadaniem eksploatacyjnej warstwy wierzchniej powstałej w procesie tarcia w warunkach samoorganizacji jest redukcja zużycia i zapobieganie zacieraniu oraz tworzenie warstewek

podatniejszych na ścinanie. Poznanie warunków i mechanizmów jej powstawania w istotny sposób przyczyni się do opracowywania i wytwarzania materiałów wykazujących samoorganizację powierzchni w procesie tarcia. Doskonałym przykładem wysokiej jakości samoorganizujących się materiałów podczas tarcia mogą być stawy organizmów żywych, które pracują praktycznie przez całe życie bez widocznych objawów zużycia. Możliwe jest to dzięki ciągłemu tworzeniu się, zużywaniu i odnawianiu na współpracujących powierzchniach warstw ochronnych minimalizujących opory tarcia.

Duży wpływ na samoorganizację powierzchni w procesie tarcia mają powłoki adaptacyjne, które można zaliczyć do grupy tak zwanych materiałów inteligentnych. Są tak zaprojektowane, aby ich powierzchniowy skład chemiczny i struktura zmieniały się w funkcji zmian środowiska ich pracy. Do takich materiałów można zaliczyć powłoki otrzymywane ze stopów eutektycznych na bazie Fe-Mn-C-B.

Konieczne jest więc świadome wpływanie na możliwości formowania określonych struktur wtórnych, występowania selektywnego przenoszenia i segregacji atomów w warstwie powierzchniowej. Wykorzystanie na powłoki stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B oraz stopowanie różnymi pierwiastkami i sterowanie ich składem chemicznym może istotnie wpływać na samoorganizację powierzchni tarcia.

W związku z powyższym w ramach pracy opracowano zróżnicowany skład chemiczny mieszanki proszkowej stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr i Cu. Posłużyło to do otrzymania mieszanki proszkowej, którą wykorzystano następnie do wytwarzania drutów proszkowych. Przeprowadzono również próby napawania powłok z wykorzystaniem otrzymanych drutów proszkowych. Powłoki te poddano obszernym badaniom, które były ukierunkowane na analizę twardości, mikrotwardości, nanotwardości, struktury, składu chemicznego i fazowego, topografii powierzchni oraz właściwości tribologicznych eksploatacyjnych warstw wierzchnich tworzących się na powierzchni powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu w procesie tarcia ze stalą C45. Przedstawione wyniki badań pokazują, że możliwe jest uzyskanie bezużyciowego tarcia w rozważanym skojarzeniu tarciovym. Badania te umożliwiły wytypowanie składu chemicznego stopu eutektycznego o najkorzystniejszych właściwościach tribologicznych wykazującego samoorganizację powierzchni przeznaczonego do otrzymywania metodą napawania powłok odpornych na zużycie. Pozwoliły również na określenie wpływu czynników fizykochemicznych procesu tarcia na występowanie zjawiska samoorganizacji powierzchni powłok ze stopu eutektycznego oraz wpływu tego zjawiska na trwałość analizowanych węzłów tarcia.

1. ANALIZA STANU WIEDZY

1.1. Warstwa wierzchnia elementów maszyn

Warstwa wierzchnia objętościowo stanowi niewielką część całego elementu szacowaną na kilka procent [124]. Jednak jej właściwości mają decydujący wpływ na proces jego zużywania. Intensywność tego procesu znacząco wpływa na trwałość eksploatacyjną wyrobów stosowanych na współpracujące elementy maszyn i urządzeń. Zużycie tych elementów to w istocie zużycie warstwy wierzchniej powodowane oddziaływaniem na nią różnych rodzajów tarcia. Dlatego konieczne jest świadome tworzenie warstwy wierzchniej o określonych właściwościach, które istotnie decydują o zwiększeniu odporności na zużycie tribologiczne oraz znacznie przedłużają trwałość materiałów konstrukcyjnych.

Powierzchnia i obszary granic faz warstwy wierzchniej są już od dawna przedmiotem badań wielu dyscyplin naukowych, między innymi fizyki, chemii, metalurgii i mechaniki. Opracowano szereg pojęć i określeń warstwy wierzchniej. Przez warstwę wierzchnią należy rozumieć zbiór punktów materialnych (cząsteczek, atomów, molekuł) zawartych pomiędzy jego powierzchnią zewnętrzną a powierzchnią umowną będącą granicą zmian wartości cech stref podpowierzchniowych [16]. Czyli jest to zewnętrzna warstwa elementu powstała w wyniku działania procesów fizycznych lub chemicznych, jakościowo różniąca się od reszty materiału. Dalsza część elementu maszyny nazywa się rdzeniem. W sensie normatywnym według [164] warstwę wierzchnią zdefiniowano następująco: jest to zewnętrzna warstwa materiału ograniczona rzeczywistą powierzchnią przedmiotu obejmująca obszar materiału w głąb od powierzchni rzeczywistej. Tak więc jest to warstwa, która wykazuje inne cechy fizyczne, czasami chemiczne w stosunku do cech materiału rdzenia. Jako grubość warstwy wierzchniej przyjmuje się głębokość występowania zmian jednej lub kilku cech warstwy wierzchniej: mikrotwardości, naprężeń własnych, rodzaju struktury, rozkładu dyfundowanych lub zaimplantowanych atomów danego pierwiastka [11]. Problematyką warstwy wierzchniej materiałów oraz zagadnieniami tarcia i zużycia zajmowało się i nadal zajmuje wielu naukowców krajowych i zagranicznych. Wśród naukowców krajowych duży wkład wnieśli między innymi tacy badacze jak: T. Burakowski, T. Wierchoń, P. Kula, M. Hebda, W. Wachal, J. Janecki, R. Marczak, Z. Lawrowski, M. Szczerek, W. Zwierzycki, S. Płaza, T. Hejwowski, M. Paszczko i inni.

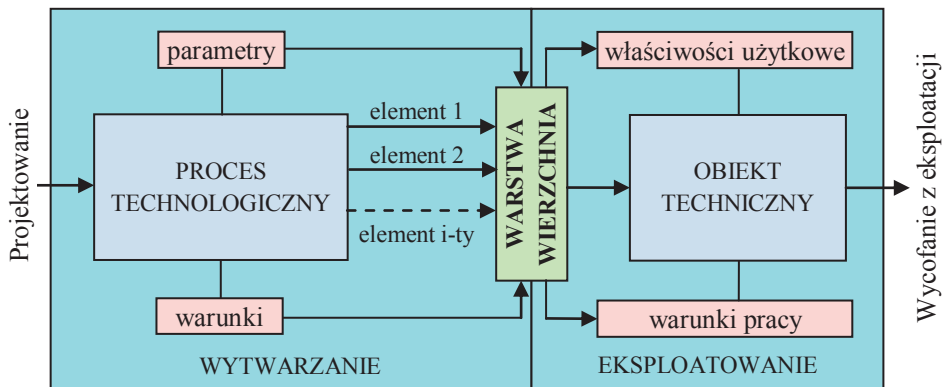
Warstwa wierzchnia jest wytwarzana w ściśle określonym celu. W czasie eksploatacji narażona jest ona na różne obciążenia zewnętrzne (mechaniczne, chemiczne lub fizyczne). Analiza mechanizmów niszczenia (zużywania) warstwy wierzchniej wytycza między innymi kierunki projektowania nowych rozwiązań konstrukcyjnych elementów maszyn i urządzeń, umacniających obróbkę materiałowych i nowych materiałów.

Trwałość eksploatacyjna warstwy wierzchniej uzależniona jest od wielu złożonych czynników konstrukcyjnych, eksploatacyjnych i materiałowych, do których można zaliczyć między innymi [54]:

- skład chemiczny i fazowy, mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne materiału, stan i wartości naprężeń własnych, odporność na pękanie, odporność korozyjną,
- warunki i rodzaj eksploatacji,
- sposób i charakter obciążenia,
- rodzaj środowiska pracy.

1.1.1. Technologiczna i eksploatacyjna warstwa wierzchnia

Warstwa wierzchnia elementów maszyn stanowi czynnik, który w głównej mierze determinuje ich właściwości, a skojarzenie warstw wierzchnich współpracujących elementów decyduje o właściwościach pary kinematycznej, jaką tworzą te elementy [109]. Jej właściwości z jednej strony są funkcją warunków i parametrów procesu technologicznego ustalonych w fazie projektowania, a zrealizowanych w fazie wytwarzania, z drugiej zaś – determinują właściwości użytkowe warstwy wierzchniej, jakimi charakteryzuje się ona w fazie eksploatacji. Uwzględniając dane zawarte w pracy [124] na rys. 1.1 przedstawiono poszczególne fazy istnienia warstwy wierzchniej elementów maszyn począwszy od projektowania aż do wycofania z eksploatacji.



Rys. 1.1. Fazy istnienia warstwy wierzchniej, ich wzajemne relacje oraz czynniki oddziałujące w fazach wytwarzania i eksploatacji

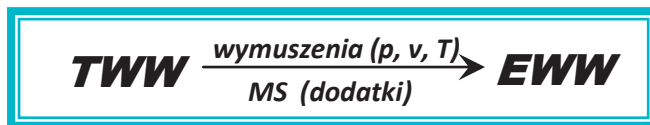
Tak więc można dokonać podziału na technologiczną i eksploatacyjną warstwę wierzchnią. Technologiczna warstwa wierzchnia (TWW) jest to warstwa ukształtowana w wyniku celowych działań realizowanych podczas procesów technologicznych, tj. skrawania, odlewania, obróbek powierzchniowych itp. [15, 117–118]. Określa ona stan elementu podczas jego wytwarzania aż do zakończenia tego procesu. Jej cechy, tzn. struktura i właściwości, zależą przede

wszystkim od rodzaju i parametrów zastosowanej technologii wytwarzania oraz od rodzaju zastosowanego materiału [15, 118]. TWW pozwala na:

- zwiększenie niezawodności pracy narzędzi, części maszyn i urządzeń oraz zmniejszenie ich awaryjności,
- wytwarzanie narzędzi, części maszyn i urządzeń z materiałów o niższych właściwościach użytkowych i nadawanie lepszych cech użytkowych (właściwości eksploatacyjnych) ich powierzchni fizycznej, co prowadzi do zmniejszenia masy przy tych samych właściwościach wytrzymałościowych i zwykle lepszych właściwościach tribologicznych,
- zmniejszenie strat energii na pokonanie oporów tarcia w wyniku zmniejszenia masy poruszających się części maszyn i urządzeń oraz na skutek poprawy właściwości tribologicznych powierzchni trących,
- zmniejszenie częstotliwości wymiany zużytych narzędzi i części maszyn oraz częstotliwości przeprowadzania ich remontów.

Po procesie wytwarzania elementów maszyn i urządzeń następuje ich eksploatacja [104]. Z chwilą rozpoczęcia eksploatacji ukształtowana w procesie technologicznym warstwa wierzchnia podlega w czasie tarcia zmianom stereometrycznym i fizyczno-chemicznym (w mikroobszarach obserwuje się zmianę składu chemicznego, fazowego oraz twardości [200]), przechodząc w stan eksploatacyjnej warstwy wierzchniej (EWW). Naukowcem, który to zauważył był S. Ziemia, stwierdzając: „Przecież w eksploatacji, po tarcu będzie tam (tj. w obszarze tarcia) zupełnie coś innego niż było na początku”.

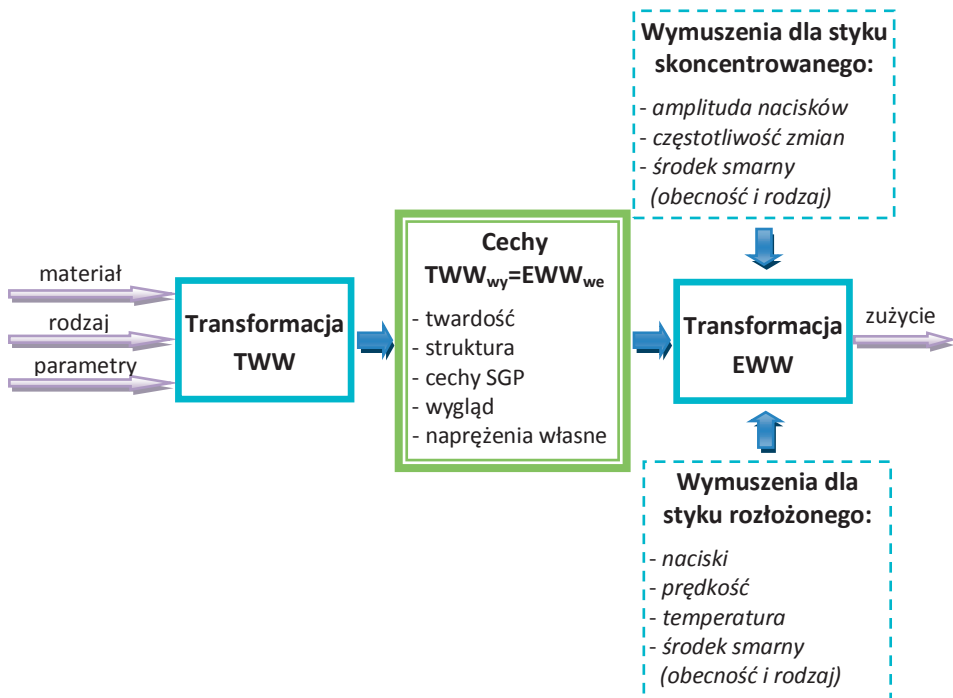
Dotychczas zmiany warstwy wierzchniej rozumiane były jako transformacja TWW w EWW pod wpływem wymuszeń zewnętrznych (naciski jednostkowe, prędkość względna, temperatura) z udziałem lub bez środka smarnego. Jako pierwsi określili ją T. Burakowski i R. Marczak [14, 15]. Schemat tak rozumianej przemiany przedstawiono na rys. 1.2.



Rys. 1.2. Przebieg transformacji warstwy wierzchniej

Jednak według J. Musiała [124] przejście TWW w EWW nie zachodzi w czasie rzeczywistym, ale jest procesem skokowym. Dlatego też proponuje on wprowadzenie dwóch etapów transformacji warstwy wierzchniej (rys. 1.3). Pierwszy – transformacji TWW i drugi – transformacji jej odmiany eksploatacyjnej. W każdym z tych etapów transformacja odbywa się pod wpływem i w wyniku innych wymuszeń zewnętrznych. W pierwszym etapie zachodzą zmiany TWW, zależne od rodzaju i parametrów obróbki, których wynikiem końcowym są cechy TWW_{wy} . W drugim etapie przebiegają zmiany EWW, na które bezpośrednio wpływają cechy TWW_{wy} będące jednocześnie

cechami EWW_{we} . Mechanizm transformacji EWW zależy od rodzaju zachodzących w parze kinematycznej procesów, ponieważ inny będzie przy tarcu ślizgowym (styk rozłożony), a inny przy tarcu tocznym (styk skoncentrowany). W parze kinematycznej z tarcem ślizgowym na przebieg transformacji warstwy wierzchniej mają wpływ następujące wymuszenia eksploatacyjne: naciski jednostkowe, prędkość, temperatura, czynnik smarujący (obecność, rodzaj i ilość). W przypadku styku skoncentrowanego do wymuszeń determinujących transformację można zaliczyć: amplitudę nacisków, częstotliwość zmian, obecność czynnika smarującego [124].



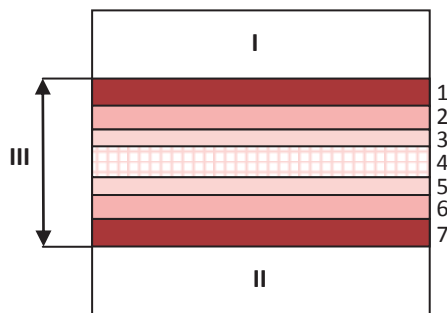
Rys. 1.3. Elementy transformacji warstwy wierzchniej [124]

Z kolei według R. Marcza [14–15] EWW powstaje w wyniku procesu docierania z udziałem środka smarnego. Zachodzą wówczas równocześnie dwa procesy:

- wzajemne dopasowanie się współpracujących powierzchni poprzez odkształcenia plastyczne i ściernie występow makronierówności,
- powstawanie na roboczej powierzchni ciał trących warstwy tlenków lub innych związków metali (siarczków, chlorków itp. lub w przypadku żeliwa – warstwy grafitu), monomolekularnej warstwy związków chemisorbowanych oraz polimolekularnej warstwy związków adsorbowanych.

W wyniku dotarcia powstaje EWW, której model pokazano na rys. 1.4. W modelu tym można wymienić następujące strefy [15]:

- I, II – materiały konstrukcyjne;
- III – „ciało pośredniczące”;
- 1, 7 – strefa związków chemicznych (np. tlenków);
- 2, 6 – monomolekularna strefa związków chemisorbowanych;
- 3, 5 – wielomolekularna strefa sorbowana fizycznie;
- 4 – strefa dynamiczna (olei).



Rys. 1.4. Makroskopowy model pary tarczej [15]

Według J. Kaczmarka i B. Wojciechowicza [80] eksploatacja warstwy wierzchniej przebiega w wielu różnych przedziałach czasowych. Jest więc procesem nieciągłym i zachodzi w zmiennych warunkach użytkowania. Wobec tego stan warstwy wierzchniej ulega ciągłym zmianom. J. Kaczmarek i B. Wojciechowicz wyróżniają dwa stany eksploatacyjne warstwy wierzchniej:

- stan warstwy eksploatowanej (w toku procesu eksploatacji) będący funkcją czasu i warunków pracy w poszczególnych przedziałach czasowych,
- stan warstwy poeksploatacyjnej po każdym przedziale eksploatacji, który jest jednocześnie stanem początkowym dla następnego przedziału użytkowania.

Podsumowując można stwierdzić, że w procesie tarcia w odpowiednich warunkach możliwe jest formowanie EWW o specyficznych właściwościach, które ściśle wiążą się z samoorganizacją powierzchni. Dlatego aktualnym zagadnieniem z punktu widzenia zwiększenia trwałości i niezawodności współpracujących elementów maszyn i urządzeń jest wpływanie na kształtowanie lub poprawę właściwości EWW. Aktualne są również jej badania, które powinny być skierowane właśnie na analizę zjawiska samoorganizacji EWW.

1.2. Samoorganizacja w procesie tarcia

Termin samoorganizacji został wprowadzony w latach 60. dwudziestego wieku. Początkowo był stosowany w naukach biologicznych i w branży reklam, obecnie jest używany również w kontekście naukowym [52]. Przyczynił się do

tęgo szybki rozwój technik badawczych pozwalających analizować obiekty w skali nano. Termin ten jest również używany w tribologii do określania zjawisk związanych z procesem tarcia i zużycia.

Tarcie i zużycie są zwykle postrzegane jako nieodwracalne procesy, które prowadzą do rozpraszania energii (tarcie) oraz niszczenia materiału (zużycie). Z drugiej strony w pewnych warunkach tarcie ślizgowe w połączeniu z innymi równoczesnymi procesami, takimi jak: wymiana ciepła, zużycie, dyfuzja materiału, może prowadzić do samoorganizacji powierzchni. W związku z powyższym autor niniejszej pracy swoje rozważania oparł na procesach tarcia ślizgowego. W dalszej części pracy poprzez tarcie należy rozumieć właśnie tarcie ślizgowe.

Przez samoorganizację lub samoporządkowanie (ang. *self-organization*, *self-assembly*) rozumie się procesy, w których elementy układu złożonego ulegają spontanicznemu, określönemu uporządkowaniu. Poznanie i zrozumienie mechanizmu samoorganizacji powierzchni w procesie tarcia ma znaczący wpływ na rozwój samosmarujących, samoregenerujących, samoczyszczących oraz bezzużyciowych materiałów [131].

Pomimo pojawienia się w ostatnich latach coraz większej liczby publikacji dotyczących samoorganizacji w systemach tribologicznych [7, 8, 35–38, 40–41, 47–52, 105, 127, 131, 172], zjawisko to nie jest dostatecznie poznane. Próby badania i wyjaśnienia samoorganizacji powierzchni tarcia systemów tribologicznych podjęto na początku lat 70.

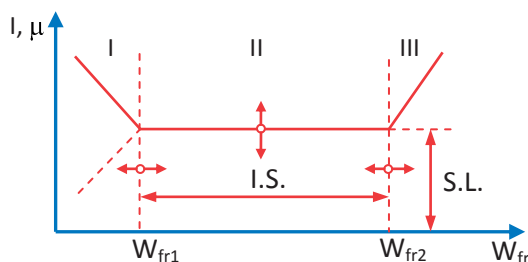
Wyjaśnieniem tego zagadnienia zajmowali się B. I. Kosteckii i L. I. Bershadsky. Badali powstawanie tzw. „struktur wtórnych” podczas tarcia i warunków „strukturalnej regulacji rozpraszającej”. Według nich w procesie tarcia dochodzi do formowania struktur wtórnych, które pozytywnie wpływają na proces samoorganizacji powierzchni. L. I. Bershadsky twierdzi, że tarcie i zużycie to dwie strony tego samego zjawiska, które reprezentują tendencję energii i materii do osiągnięcia najbardziej nieuporządkowanego stanu. Jednak synergia różnych mechanizmów może prowadzić również do samoorganizacji struktur wtórnych, którymi są „fazy niestechiometryczne i metastabilne”. L. I. Bershadsky sformułował również entropiczne zasady regulujące tarcie i zużycie oraz szereg teorii na strukturalny rozpraszający charakter tarcia (mających związek z samoorganizacją powierzchni tarcia).

Na wiele z nich wpłynęła teoria samoorganizacji opracowana przez fizykochemika I. Prigogina, który do opisu procesów samoorganizacji wykorzystał idee termodynamiki nierównowagowej L. Onsagera [127, 172]. Swoje rozważania przedstawił w kilku popularnych pracach o znaczeniu naukowym [173]. W tym samym czasie czyli pod koniec lat siedemdziesiątych, pojawiło się pojęcie „synergetyki”. Zostało ono zaproponowane przez H. Hakena [63, 64] jako nazwa nauki interdyscyplinarnej badającej tworzenie i samoorganizację struktur w układach otwartych, które są dalekie od równowagi termodynamicznej. Prace autorstwa I. Prigogina i H. Hakena zostały opublikowane w 1980 roku i stały się bardzo popularne ze względu na to, iż

"synergiczne" badania proponowały wtedy ogólną metodologię badań zjawisk fizycznych, chemicznych, biologicznych, informacyjnych i społecznych.

Drugą grupą, która zajmowała się badaniem i wyjaśnieniem samoorganizacji powierzchni w procesie tarcia była grupa N. A. Bushe i jego asystenta I. S. Gershmana. W dużym stopniu kontynuowali oni badania prowadzone przez B. I. Kosteckiego i L. I. Bershadskiego, w szczególności pod względem teorii "zgodności tribologicznej" materiałów, a także odpornych na ścieranie metalicznych powłok kompozytowych dla znacznie obciążonych narzędzi skrawających. Ich wyniki zostały podsumowane w monografii pod redakcją G. S. Fox-Rabinowicza i G. Tottena [38]. N. A. Bushe i I. S. Gershman również twierdzą, że samoorganizacja w procesie tarcia ma związek z tworzeniem struktur wtórnych na powierzchni. Struktury te zabezpieczają materiały pary trącej przed bezpośrednim oddziaływaniem kontaktowym i ich zniszczeniem [48]. G. Totten i G. S. Fox-Rabinowicz także zaznaczają, że ze zjawiskiem samoorganizacji powierzchni wiąże się tworzenie struktur wtórnych. Uważają, że charakterystyczne dla tego działania jest powstawanie cienkich warstw na powierzchni tarcia. Takie warstwy mają grubość od kilku nanometrów do kilku mikrometrów. Powstają one z materiału bazowego na skutek zmian strukturalnych lub kontaktu z otoczeniem. Według G. Tottena i G. S. Fox-Rabinowicza średnio 90–98% energii tarcia ma możliwość gromadzenia się w strukturach wtórnych, a 2–10% w strukturach pierwotnych [38]. Z samoorganizacją bardzo często współistnieją kinetyczne przemiany fazowe. Możliwe jest uplastycznienie warstw oraz wysoki wzrost szybkości dyfuzji i reakcji chemicznych. Wzrasta również zdolność rozpuszczalności wielu pierwiastków chemicznych. W związku z powyższym mogą pojawić się niestechiometryczne związki struktur wtórnych.

G. S. Fox-Rabinowicz uważa, że rezultaty procesu samoorganizacji mogą być odpowiednio scharakteryzowane poprzez dwa podstawowe kryteria, do których należy przedział samoorganizacji (I.S.), a także poziom samoorganizacji (S.L.) – rys. 1.5. Poprzez kontrolę I.S. (obszar II, czyli poszerzenie przedziału zużycia ustabilizowanego) oraz S.L. (zmniejszenie wielkości współczynnika tarcia μ oraz intensywności zużycia I) można wpływać na kontrolę procesu tarcia, a tym samym na samoorganizację powierzchni [38, 41].



Rys. 1.5. Schemat procesu tarcia i zużycia: I – obszar procesów nieustalonych, II – obszar samoorganizacji, III – obszar uszkodzeń [41]; W – zużycie

Do trzeciej grupy badaczy można zaliczyć D. N. Garkunova i jego współpracowników [44]. D. N. Garkunov do samoorganizacji powierzchni tarcia zalicza odkryte przez siebie „selektywne przenoszenie” zwane także „efektem bezzużyciowego tarcia”. Wraz z A. A. Polyakovem zasugerował koncepcję dynamicznie tworzonych tribo-powłok ochronnych, które nazywali „powłokami servovite” lub „powłokami serfing”. Powłoki te formują się w wyniku reakcji chemicznych wywołanych przez tarcie i chronią przed zużyciem, prowadząc do dynamicznej równowagi pomiędzy zużyciem i powstawaniem powłoki ochronnej.

Na przebieg procesu tarcia duży wpływ ma również powierzchniowa segregacja atomów, którą także można zaliczyć do samoorganizacji powierzchni tarcia. Takie zjawisko zauważył B. Bakli w stopach Cu-Al, Cu-Sn, Fe-Al, Fe-C, Fe-Si, gdzie w procesie tarcia do warstw przypowierzchniowych przenoszą się atomy węgla, glinu oraz krzemu [6]. Wspomniane zjawisko wykrył również M. Pashechko przy tarcu stopów eutektycznych na podstawie układu Fe-Mn-C-B modyfikowanego pojedynczo lub kombinacją Si, Ni, Cr, Al, Sn. W tym przypadku na powierzchni tarcia segregacji podlegają atomy krzemu, węgla oraz boru [144, 146, 149-151].

Pośród innych naukowców zaangażowanych w prowadzenie badań związanych z samoorganizacją powierzchni w tribologii należy wymienić K. Krawczyka, L. Sosnowskiego, M. Nosonovskiego i innych [130].

Podsumowując można stwierdzić, że formowanie struktur wtórnych, występowanie selektywnego przenoszenia oraz segregacja atomów na powierzchni w procesie tarcia przyczynia się do samoorganizacji powierzchni. Konieczne jest więc świadome wpływanie na możliwości formowania ich na powierzchni w procesie tarcia. Aktualnym z punktu widzenia eksploatacyjnego jest również prowadzenie badań nad ich powstawaniem na powierzchni współpracujących tarciowo elementów maszyn i urządzeń. Poznanie i odpowiednia realizacja warunków ich formowania pozwoli na kontrolę przedziału samoorganizacji I.S. oraz poziomu samoorganizacji S.L. Może to przyczynić się do zwiększenia trwałości węzłów tarcia.

1.2.1. Warunki i zastosowanie samoorganizacji systemów tribologicznych

Tarcie jest to specyficzny proces, w czasie którego energia mechaniczna pochodząca z zewnątrz układu zamienia się w inne postacie energii. Jego mechanizm zależy od materiałów, z których zbudowane są systemy tribologiczne, a także od otoczenia (np. wilgotności, rodzaju medium otaczającego, temperatury, itp.), które istotnie wpływa na strukturę strefy tarcia. Na przebieg procesu tarcia w dużej mierze wpływają również wymuszenia zewnętrzne [71, 77, 103, 129, 178, 188].

Podstawowe założenia tribologii zostały opracowane poprzez wykorzystanie koncepcji strukturalno-energetycznej, która wywodzi się z fizyki teoretycznej

wyjaśniającej zagadnienia samoorganizacji oraz tworzenia struktur dyssypatywnych. Z kolei same struktury dyssypatywne są to – według I. Prigogine – uregulowane przestrzennie, czasowo albo czasowo-przestrzennie stany, które są odizolowane od stanu równowagi termodynamicznej kinetycznym przejściem fazowym [127]. Poza tym do opracowania teorii tarcia i zużycia wykorzystywane są również: termodynamika układów otwartych (teoria samoorganizacji i tworzenia struktur dyssypatywnych), materiałoznawstwo (strukturalno-wytrzymałościowe i fizykochemiczne aspekty jakości struktur dyssypatywnych) oraz kinetyka procesów powierzchniowych (teoria szybkości tworzenia i niszczenia struktur dyssypatywnych).

Podsumowując, na przebieg procesu tarcia i zużycia części maszyn i urządzeń wpływa wiele czynników. Czynniki te próbuje opisać się różnymi zależnościami m. in. energetycznymi, kinetycznymi i strukturalno-wytrzymałościowymi [88].

1.2.1.1. Warunek energetyczny

Podstawowe prawa tribologii opierają się na pierwszej i drugiej zasadzie termodynamiki. W czasie tarcia współlistnieją zjawiska aktywowania oraz pasywacji, dzięki czemu powstają, trwają i rozwijają się wszelkie procesy z nim związane. Zjawisko aktywowania polega na zwiększaniu energii systemu tribologicznego, z kolei pasywacja to jej zmniejszanie [32, 174].

Działanie sił tarcia A przyczynia się do powstania zjawiska aktywowania G_A , które następnie zmieniają się w energię cieplną Q oraz zwiększają wewnętrzną energię systemu tribologicznego ΔE . Energia cieplna zostaje aktywowana termicznie G_{AT} , a energia wewnętrzna strukturalnie G_{AC} [88]:

$$A = Q + \Delta E = G_{AT} + G_{AC} = G_A \quad (1.1)$$

Aktywowany system tribologiczny nie jest jednak stabilny. Dzieje się tak ze względu na zjawisko pasywacji. Na pasywację G_P składa się przede wszystkim energia rozpraszana G_{PR} oraz akumulowana G_{PZ} [88]:

$$A = G_{PZ} + G_{PR} = G_P \quad (1.2)$$

Druga zasada termodynamiki wyjaśnia, że w systemach zamkniętych entropia wzrasta, a w systemach otwartych zmniejsza się oraz dodatkowo następuje tworzenie struktur dyssypatywnych, które są w stanie samodzielnie się organizować. Aby struktury te powstały, nie wystarczy otwarty system, czyli taki, który wymienia energię i materię z otoczeniem. Konieczne są jeszcze określone warunki, takie jak: kooperatywne procesy mikroskopowe oraz przekraczające wartość krytyczną odchylenia od równowagi, itp.

Wymienione warunki samoorganizacji i tworzenia struktur dyssypatywnych posłużyły do określenia zasad klasyfikacji prawidłowości związanych z tarciem i zużyciem, prawidłowości odnoszących się do samoregulacji, tworzenia i niszczenia struktur dyssypatywnych, a także do sformułowania metod regulowania i przewidywania wskaźników tribotechnicznych [88].

Podstawą energetyczną samoorganizacji materiałów systemów tribologicznych jest równowaga dynamiczna zjawiska aktywowania i pasywacji. Energia aktywująca G_A w tym przypadku występuje w postaci energii, która jest konieczna do wytwarzania nowych faz G_{DC} . Fazy te powstają w czasie tarcia normalnego [88]:

$$G_A = G_{DC} \quad (1.3)$$

Aby proces tarcia był stabilny, równowaga (1.3) musi zostać zachowana. Jeśli zostanie naruszona, nastąpi uszkodzenie. Istotą warunku (1.3) jest przekształcenie energii zewnętrznej aktywowania w energię wewnętrzną odpowiedzialną za wytwarzanie struktur dyssypatywnych. Inaczej proces ten jest nazywany kinetycznym przejściem fazowym. Spełnia się on w zakresie wartości energii triboaktywowania, które z kolei regulują zakres pracy systemu tribologicznego w warunkach samoorganizacji. Kinetyczne przejście fazowe zachodzi przy minimalnej entropii, która charakteryzuje procesy dyssypatywne. W tym przypadku w strefie tarcia występują mechanizmy przejawiające dążenie do utrzymania warunków zapewniających korzystne funkcjonowanie systemów tribologicznych. Kinetyczne przejście fazowe, skład i budowa struktur dyssypatywnych zależą od natury triboaktywowania, właściwości materiałów systemów tribologicznych, składu i stanu otoczenia roboczego, itp.

1.2.1.2. Warunek kinetyczny

Siły zewnętrzne działające w czasie tarcia mają działanie destrukcyjne na struktury dyssypatywne. Należy jednak pamiętać, że oddziaływanie to, dzięki wymianie masy z otoczeniem, zapewnia również regenerację struktur. Samoorganizacja procesów tarcia i zużywania opiera się na kinetycznym warunku dostatecznym. Polega ona na równości między szybkością niszczenia struktur dyssypatywnych (V_{razDC}) a szybkością ich tworzenia (V_{obrDC}) [88]:

$$V_{obrDC} = V_{razDC} \quad (1.4)$$

Warunek (1.4) przedstawia zależność kinetyczną, która jest granicznym warunkiem występowania struktur dyssypatywnych. Wiąże się ona z samoregulacją oraz z zakresem procesów normalnych. Kinetyka równowagi dynamicznej procesów to nic innego, jak cykliczne tworzenie i niszczenie struktur dyssypatywnych. W takich warunkach szybkość zużycia węzła tarcia gwałtownie spada [32, 34, 36, 47–49, 51].

1.2.1.3. Warunek strukturalno-wytrzymałościowy

Samoorganizacja systemów tribologicznych to przede wszystkim przekształcenie wyjściowej struktury materiałów tribologicznych w taki sposób, aby przybrały formę bardziej efektywną, a jednocześnie trwalszą i łatwiejszą w użyciu. Jedną z najbardziej istotnych cech struktur dyssypatywnych jest ich

jakość, czyli stopień modyfikowania i uporządkowania. Struktury dyssypatywne, które pojawiają się w procesie tarcia normalnego, mają wskaźniki stopnia uporządkowania i modyfikowania zależne od wskaźników wytrzymałości. Im wyższy stopień uporządkowania struktur dyssypatywnych, tym większa wytrzymałość materiałów systemów tribologicznych – przynajmniej teoretycznie. W procesie przekształcania struktur materiałów tribologicznych zwiększa się ich wytrzymałość. W związku z tym wytrzymałość struktur dyssypatywnych σ_{DC} zwiększa się ξ razy w stosunku do wytrzymałości materiałów wyjściowych σ_{ischm} [88]:

$$\sigma_{DC} = \xi \sigma_{ischm} \quad (1.5)$$

Zależność 1.5 będzie spełniona w konkretnych warunkach. Mianowicie należy tutaj wytrzymałość σ_{DC} oraz σ_{ischm} rozumieć jako ilość pracy, która jest niezbędna do procesu zużycia jednostki masy materiału. Ogólnie podstawowy wskaźnik σ_{DC} z warunku (1.5) jest głównym wyznacznikiem strukturalno-wytrzymałościowego stanu nowych faz.

Wszystkie warunki, czyli energetyczne, kinetyczne i wytrzymałościowe są współzależne. Razem określają one zakres procesu tworzenia struktur dyssypatywnych.

1.2.1.4. Zastosowanie samoorganizacji systemów tribologicznych

Samoorganizacja systemów tribologicznych to nie tylko teoria. Zjawisko to (w niewielkim stopniu) występuje również w rzeczywistych warunkach pracy węzłów tarcia, co stwierdzono [37, 38, 44, 93, 181]:

- w czasie smarowania granicznego – dochodzi do selektywnego przenoszenia lub wytwarzania mechaniczno-chemicznych struktur wtórnych,
- w procesie skrawania materiałów – powstają termodynamiczne struktury wtórne,
- przy tarciovym nanoszeniu metali.

Potwierdzono doświadczalnie i praktycznie, że w procesie samoorganizacji systemu tribologicznego występuje minimalne tarcie. Zauważono, że podstawą minimalizacji zużycia podczas tarcia granicznego jest właśnie proces samoorganizacji, czyli strukturalno-energetyczna przystosowalność materiałów podczas tarcia. Zaproponowano również specjalne strukturalno-energetyczne kryteria, które pomagają ocenić stan systemów tribologicznych [45, 89]. Są to:

- $E_Q = A/\Delta T$ [J/cm²Ks], czyli pojemność energii cieplnej,
- $A_R = A/\Delta I$ [J/mm³], a więc praca właściwa zużycia.

Ponadto opracowano sposoby diagnozowania stanów systemów tribotechnicznych i systemów tribologicznych, a także opisano teoretycznie oraz wykorzystano w praktyce system zarządzania procesami tarcia, smarowania i zużywania [65, 77, 103].

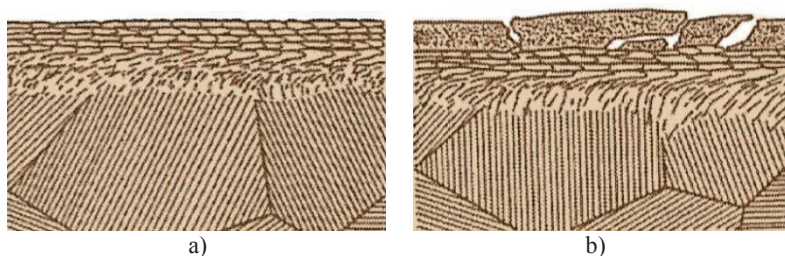
Sterowanie procesami tarcia wiąże się ze zmianami efektywnego aktywowania G_A i pasywacji G_P struktur dyssypatywnych. Poziom zmian oraz stopień uregulowania nowych struktur dyssypatywnych jest regulowany zgodnie z warunkiem strukturalno-wytrzymałościowym (1.5). W tym przypadku wytrzymałość σ_{WS} jest zależna od głębokości struktur dyssypatywnych h , od okresu ich istnienia τ , a także od współczynnika K , który określa powierzchnię błonek struktur dyssypatywnych. Zarówno warunek energetyczny (1.3), jak i kinetyczny (1.4) samoorganizacji systemów tribologicznych są zgodne z podstawowymi prawami fizyki. Z kolei warunek strukturalno-wytrzymałościowy (1.5) dotyczący jakości struktur dyssypatywnych opiera się na takich dziedzinach jak: fizykochemia, materiałoznawstwo, mechanochemia czy też energetyka. Interpretując warunek (1.5), można zauważyć, że wytrzymałość nowych faz może być zwiększona aż do osiągnięcia teoretycznej wytrzymałości materiałów: $\sigma_{DS} \rightarrow \sigma_T$. W konsekwencji minimalizuje się zużycie systemów tribologicznych.

Podsumowując tematykę przedstawioną w podrozdziale 1.2.1. można stwierdzić, że omówiona teoria tarcia ukazuje możliwości rozwoju warunków samoorganizacji systemów tribologicznych: energetycznych, kinetycznych, materiałowych, a także fizykochemicznych. Dodatkowo pozwala na opisanie i uszczegółowienie tych modeli, które już istnieją oraz nowych modeli samoorganizacji. Ponadto sprawia, że widoczne stają się również możliwości praktycznego zaobserwowania i stosowania samoorganizacji w systemach tribologicznych. Teoria tarcia pokazuje też rozwój eksperymentalno-analitycznych metod przewidywania i obliczania technicznych wskaźników oraz granicznych warunków samoorganizacji. Zakres istnienia oraz jakość struktur dyssypatywnych mogą być poszerzone i poprawione poprzez sterowanie procesami tarcia i zużywania. Dla realizacji tego zjawiska potrzebne są odpowiednie warunki eksploatacyjne, konstrukcyjne oraz technologiczne, których szczegółowe poznanie daje możliwość wykorzystania samoorganizacji powierzchni dla realizacji efektywnych węzłów tarcia.

1.2.2. Formowanie struktur wtórnych w procesie tarcia

Procesom tarcia towarzyszą odkształcenia sprężyste i plastyczne mikroobszarów styku, jak również wydzielanie się ciepła. Zachodzą także procesy, które powodują aktywację strukturalno-cieplną strefy przypowierzchniowej. Sprzyja to adsorpcji, dyfuzji i reakcjom chemicznym z pierwiastkami elektryczniejemnymi (np. z tlenem, chlorem, siarką, fosforem itp.) występującymi w otoczeniu węzła tarcia. Prowadzi to do formowania warstewek powierzchniowych. Warstewki te określane są mianem struktur wtórnych. Struktury te mają istotne znaczenie dla przebiegu tarcia i zużywania.

Termin „struktury wtórne” do zagadnień tribologicznych wprowadził B. I. Kosteckii. Obecnie termin ten jest już stosowany w literaturze światowej. Struktury wtórne B. I. Kosteckii podzielił na I i II rodzaju (rys. 1.6). Pierwsze z nich są quasiamorficznym przesyconym roztworem stałym tlenu lub innych aktywnych pierwiastków (np. siarki, fosforu) środowiska w metalu. Wykazują one ciągliwość, nadplastyczność i zdolność do przemieszczania się swobodnie na powierzchni tarcia. Tworzą się wtedy, gdy wartości energii tarcia są małe, a więc na powierzchniach elementów słabo obciążonych i przy małych prędkościach ruchu. Ich grubość może wynosić 10–30 nm. Natomiast struktury wtórne II rodzaju są wiązaniami chemicznymi pierwiastków o niestechiometrycznym składzie. Struktury te charakteryzują się nieciągliwością, są mniej plastyczne, bardziej wytrzymałe i grubsze oraz mają większą zdolnością do adsorpcji środka smarnego. Ich grubość wynosi ok. 20–100 nm. Bardzo ważną cechą struktur wtórnych II rodzaju jest to, że są one trzy lub czterokrotnie bardziej odporne na zużycie niż struktury I rodzaju. Powstają one przy wzroście koncentracji aktywnych pierwiastków w strefie przypowierzchniowej. Następuje to wraz ze wzrostem jednostkowej pracy tarcia. Tak więc struktury wtórne II rodzaju tworzą się w wysoko obciążonych węzłach tarcia, gdy wartości energii są duże [103]. Zdaniem B. I. Kosteckiego struktury wtórne II rodzaju mają bardzo duży wpływ na sam proces tarcia i zużycia. Zwraca on uwagę przede wszystkim na ich rozmiary, budowę, rozkład, skład fazowy i chemiczny. Zauważa, że mogą one różnić się w zależności od materiału i środka smarnego, które zastosowano oraz od warunków tarcia. Podczas tarcia struktury wtórne znajdują się w różnych stadiach istnienia i rozpadu. Aby zużycie miało ustabilizowaną i minimalną intensywność, tarcie powinno doprowadzić do powstania równowagi dynamicznej pomiędzy procesem usuwania i tworzenia tych struktur na powierzchni tarcia. Zużywanie będzie miało wtedy charakter mechanochemiczny. Według B. I. Kosteckiego struktury wtórne rozkładają siły nacisku i tarcia, znacznie przedłużając trwałość materiałów konstrukcyjnych [103, 129].



Rys. 1.6. Schemat budowy strefy przypowierzchniowej warstwy wierzchniej pokrytej strukturami wtórnymi I (a) i II (b) rodzaju [129]

G. Totten i G. S. Fox-Rabinowicz również zajmowali się badaniami struktur wtórnych i zaprezentowali ich rozszerzoną definicję. Nawiązując do prac

B. I. Kosteckiego, podzielili struktury wtórne (tribofilmy) na dwa rodzaje. Pierwszym z nich są struktury superplastyczne i smarne (ss I), drugi z kolei to struktury wtórne tribo-ceramiczne (ss II). Ss I ujawniają się po procesie aktywacji strukturalnej, której cechą charakterystyczną jest zwiększenie gęstości defektów atomowych na powierzchni. Te struktury są przesyconymi roztworami stałymi, które powstały na skutek reakcji z elementami środowiska – głównie z tlenem. Tego typu reakcja w procesie samoorganizacji jest inna niż typowe procesy utleniania. Struktury wtórne pierwszego rodzaju bardzo przypominają warstwy Beilby'ego, czyli takie o rozdrobnionej i steksturowanej strukturze. W tym przypadku materiał struktur wtórnych może być nadplastyczny z wydłużeniem nawet do 2000%. Dzieje się tak ze względu na nanodrobnodziarnistą albo amorficzną strukturę, co może też prowadzić do zmniejszania przewodności cieplnej powierzchni danych struktur. Jest to ważny czynnik, który wpływa na kontrolowanie tarcia narzędzi tnących. Struktury wtórne pierwszego typu przyczyniają się też do rozpraszania energii w czasie tarcia. Ich działanie smarne zapobiega uszkodzeniu warstwy wierzchniej i sprawia, że zmniejsza się wytwarzanie entropii w strefie tarcia. Ss II mają większą procentową zawartość pierwiastków, takich jak tlen, które pojawiają się na skutek procesów aktywacji termicznej. Struktury wtórne drugiego rodzaju z reguły są związkami niestechiometrycznymi i zawierają deficyt reagenta. Inaczej jest w warunkach dużych obciążeń, czyli np. w procesie cięcia narzędziami skrawającymi. Wtedy zaobserwowano powstawanie związków niestechiometrycznych, które mają nadmiar reagenta. Ss II są bardzo stabilne termodynamicznie, mają właściwości bariery termicznej, a także charakteryzują się wysoką twardością. G. S. Fox-Rabinowicz i G. Totten uważają, że ich zniszczeniu trzeba zapobiegać poprzez specjalne techniki materiałowe, które będą skutecznym wsparciem dla struktur wtórnych w procesie tarcia [38].

Z kolei M. Pashechko uważa, że struktury wtórne, które tworzą się na powierzchni tarcia, są związkami chemicznymi o niestechiometrycznym składzie i powstają na skutek tribosyntezy. Wprowadza pojęcie tribosyntezy, czyli formowania struktur wtórnych wskutek reakcji chemicznych, które zachodzą na powierzchni tarcia i aktywują się poprzez tarciove rozgrzewanie. Na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych zauważa, że w procesie tarcia powłok ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B modyfikowanych Si, Ni, Cr dochodzi do formowania struktur wtórnych na powierzchni tarcia. Twierdzi, że powstają one na skutek tribosyntezy i są stechiometrycznymi i niestechiometrycznymi tlenkami na bazie B_2O_3 , SiO_2 i C. Ma to związek z segregacją atomów węgla, krzemu i boru na powierzchni w procesie tarcia (patrz podrozdz. Segregacja atomów w procesie tarcia). Zauważa, że wpływa to na zmniejszenie współczynnika tarcia oraz poprawę właściwości eksploatacyjnych węzłów tarcia [139, 140, 156, 157]. M. Pashechko wyjaśnia mechanizm zużycia powłok wykonanych ze stopów eutektycznych układu Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr. Opiera się na układzie równowagi fazowej B_2O_3 - SiO_2 , ponieważ zbliżone związki powstają na powierzchni tarcia

powłoki. Zgodnie z układem równowagi fazowej B_2O_3 - SiO_2 temperatura topnienia B_2O_3 wynosi $458^\circ C$, a SiO_2 – $1620^\circ C$. Natomiast temperatura topnienia eutektyki wynosi $450^\circ C$. Ponieważ temperatura na rzeczywistej powierzchni tarcia (a dokładniej w mikroobszarach styku) może przekraczać $500^\circ C$ powoduje to roztopianie cienkiej warstwy złożonej z B_2O_3 lub B_2O_3 - SiO_2 . Staje się ona smarem ciekłym. Wpływa to na zmniejszenie współczynnika tarcia. M. Pashechko w swoich pracach zaznacza jednak, że stan wiedzy na ten temat jest niewielki, nie ma odpowiednich badań oraz opracowań naukowych, które udowodniałyby i potwierdzały powyższą zależność. Konieczne są więc dalsze badania nad materiałami, na których powierzchni tarcia tworzą się struktury wtórne.

W ostatnich latach coraz więcej prac porusza problem ochronnych cienkich struktur wtórnych, które powstają na powierzchni tarcia. Autorzy tych prac poprzez stopowanie różnymi pierwiastkami i sterowanie ich zawartością składu chemicznego opracowują materiały, które pozwalają na tworzenie określonych struktur wtórnych na powierzchni w procesie tarcia, zabezpieczając jednocześnie materiał przed zużyciem. Materiały te znajdują najczęściej zastosowanie do wytwarzania elementów maszyn i urządzeń współpracujących tarciowo pracujących w ciężkich warunkach (duże obciążenia, niedostateczne smarowanie lub jego brak, agresywne środowisko, wysoka temperatura pracy itp.) [93]. Naukowcy korzystając z odpowiednich technik i aparatury badawczej do badań powierzchni tarcia oraz obliczeń termodynamicznych próbują wyjaśnić mechanizmy formowania struktur wtórnych na powierzchni tarcia tych materiałów, a także ich wpływ na zużywanie i intensywność tego procesu [12, 34–41, 47–51, 56–57, 112, 131–133, 136, 140, 149–150, 181].

Autorka pracy [12] prowadziła badania nad formowaniem struktur wtórnych w procesie tarcia borowanej stali C45 w warunkach wysokiej prędkości poślizgu oraz temperatury. Od strony energetycznej te struktury mają korzystną budowę pozwalającą zmniejszyć poziom aktywacji powierzchni tarcia. Struktury wtórne na powierzchniach tarcia przebywają w stanie amorficznym w postaci warstw sferycznych, elipsopodobnych, płatkowych. Na geometrię cząstek bardzo duży wpływ ma szybkość poślizgu, więc przy małych prędkościach najczęściej jest cząstek o budowie „płatkowej”. Z kolei na tarcie powierzchni borowanych największy wpływ mają procesy utleniania. Intensywność utleniania jest w znacznym stopniu zależna od temperatury w strefie kontaktu. Niewielkie prędkości poślizgu sprawiają, że obszary warstw borowanych niszczą się poprzez kruszenie, a produkty zużycia są złożone z drobnego proszku B_2O_3 oraz cząsteczek FeB , Fe_2B . Im wyższa prędkość poślizgu, tym intensywniejsze utlenianie, niższy współczynnik tarcia oraz mniejsza intensywność zużycia. Przy prędkości poślizgu 2–5 m/s na powierzchniach tarcia topią się produkty utleniania [12]. Wtedy też produkty utleniania B_2O_3 przekształcają się w ciekły środek smarny, który zmniejsza zużycie. Potwierdzono to w badaniach procesu tarcia węgla bora i stali 100Cr6 [87]. Gdzie na skutek tribosyntezy na powierzchni tarcia powstają niestechiometryczne tlenki bora B_4C (ma to

związek z powierzchniową segregacją atomów boru – patrz podrozdz. Segregacja atomów w procesie tarcia).

W pracy [22] badano powstawanie struktur wtórnych w procesie tarcia stopów łożyskowych (wielofazowych). Stwierdzono, że ich strefa przypowierzchniowa zostaje wzbogacona w twarde składniki strukturalne. Na powierzchni tarcia powstaje nieciągła warstwa złożona z twardych faz międzymetalicznych stopu łożyskowego. Analiza chemiczna tej warstwy wykazała znaczne zwiększenie w niej zawartości antymonu, cyny i miedzi oraz zmniejszenie ilości ołowiu. Oznacza to, że strefa przypowierzchniowa warstwy wierzchniej podczas procesu tarcia zostaje wzbogacona o pierwiastki tworzące kryształy twardych faz stopu. Mechanizm formowania podobnej strefy zaobserwowano również w stopach na bazie cynowej pracujących przy dużych obciążeniach. Działanie dużych obciążeń oraz drgań w układzie powoduje rozkruszanie kryształów faz międzymetalicznych stopu Sn-Sb, które pod wpływem ukierunkowanych sił tarcia rozkładają się na powierzchni. Na proces ten duży wpływ ma tlen z otoczenia, który tworzy tlenki na danej powierzchni. Występujące przemiany w warstwie wierzchniej przyczyniają się do zwiększenia odporności na zużycie. Badania doświadczalne wykazały, że im intensywniejsze przemiany zachodzą w warstwie wierzchniej podczas procesu tarcia, tym bardziej węzeł tarcia staje się odporny na zużycie [129]. Z kolei autorzy pracy [112] skupili się na badaniu tworzenia się tribofilmu na powierzchni tarcia powłoki TiAlCrYN w warunkach tarcia suchego ślizgowego. Zauważyli, że tribofilm miał około 80 nm grubości, jego struktura była gęsta amorficznie, a skład tlenku $\text{Cr}_{0,39}\text{Al}_{0,19}\text{Ti}_{0,20}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{0,21}$ był jednorodny. Zużycie powłok było w tym przypadku potraktowane jako połączenie procesów triboutleniania i delaminacji. Na powierzchni powłoki nano-wielowarstwowej TiAlCrN/NbN, która jest przeznaczona do pracy w warunkach o wysokich prędkościach i obciążeniach, również powstaje tribofilm, co przebadali metodami XPS, SEM, EDS i HREELS (ang. High-Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy – Wysokorozdzielcza Spektroskopia Charakterystycznych Strat Energii Elektronów) G.S. Fox-Rabinowicz i inni. Porównano jej okres trwałości z powłokami jednowarstwowymi TiAlCrN PVD oraz powłokami nano-wielowarstwowymi (takimi jak TiAlCrN/TaN, TiAlCrN/CrN, TiAlCrN/WN) w warunkach wysoko wydajnej obróbki skrawaniem na sucho. Stwierdzono, że powłoka ta odznacza się zdecydowanie wyższą trwałością w porównaniu do pozostałych powłok. Uzyskane wyniki badań pokazały, że podczas procesu tarcia powłoki TiAlCrN/NbN, w warunkach wysoko wydajnej obróbki skrawaniem, powstaje cienki film tribotlenków, który zabezpiecza powierzchnie przed zużyciem. Są to Al-O, Nb-O i Cr-O. Autorzy uznali, że tribofilmy Cr-O smarują powierzchnię, Nb-O rozpraszają energię, a Al-O zabezpieczają przed wpływem ciepła [39]. Praktyczne badania tych powłok w rzeczywistych warunkach pracy przeprowadzili autorzy pracy [128]. Również zauważyli, że prędkość zużywania narzędzi pokrytych tymi powłokami jest znacznie mniejsza

w porównaniu do pozostałych powłok. Autorzy także twierdzą, że wysoka odporność na zużycie spowodowana jest właśnie tworzeniem tribofilmu (złożonego z Al-O, Nb-O i Cr-O) na powierzchni tarcia. Tworzenie się specjalnych ochronnych struktur wtórnych na powierzchni tarcia w stopie Fe-Cr-Cu-C-Ti zostało udowodnione również przez V. G. Novytsky i współautorów [133]. Prowadzili oni swoje badania w warunkach tarcia ślizgowego suchego oraz granicznego. Zauważyli, że dodatek Sn bardzo pozytywnie wpływa na pojawianie się struktur wtórnych i oddziałuje na wzmocnienie odporności na zużycie tworzywa. Swoje obszerne badania przedstawili w pracy [132]. Badano powstawanie struktur wtórnych przy tarcia ślizgowym kompozytów odlewanych Fe-Cr-Cu-C stopowanych Zr, Nb, V i Ti, a także Ti-Pb i Ti-Sn. Badania przeprowadzono dla materiałów w stanie odlanym i po obróbce cieplnej, która polegała na ogrzewaniu w piecu do 600–660°C przez 3 godziny i chłodzeniu w powietrzu. Badania tribologiczne wykonano w warunkach tarcia suchego (w powietrzu) i tarcia granicznego (smarowanie wodą) przy prędkości poślizgu 1 m/s i obciążeniu 5 MPa. Na podstawie przeprowadzonych badań zauważono, że:

- kompozyty Fe-Cr-Cu-C-(Me) w odlanym (metastabilnym) stanie charakteryzują się najwyższą odpornością na zużycie ścierne zarówno w warunkach tarcia suchego, jak i granicznego,
- kompozyty Fe-Cr-Cu-C-Ti-Sn w stanie odlanym posiadają niższe wartości zużycia w warunkach tarcia suchego niż przy stopowaniu ich niobem (jest ono 1,7–3 razy mniejsze),
- kompozyty Fe-Cr-Cu-C-Ti-Sn, zarówno w stanie odlanym jak i po obróbce cieplnej mają minimalną szybkość zużycia w warunkach tarcia granicznego (jego zużycie jest mniejsze niż kompozytu Fe-Cr-Cu-C-Ti odpowiednio 1,9 i 1,5-razy),
- dla kompozytów Fe-Cr-Cu-C-Ti-Sn o całkowitej zawartości miedzi i cyny (6,5–6,9%) wysoka odporność na zużycie spowodowana jest przenoszeniem materiału pary trącej.

Wyniki badań w warunkach tarcia granicznego wykazały, że szybkość zużycia Fe-Cr-Cu-C-Ti-Sn jest dwukrotnie niższa niż stali X105VrMo17 w tych samych warunkach. Stwierdzono, że wysoka odporność na zużycie jest spowodowana formowaniem struktur wtórnych na powierzchni tarcia.

V. Gorskii i inni w swojej pracy przebadali metodą EPMA tworzenie się struktur wtórnych na powierzchni tarcia stopu brązu z dwusiarczkiem wolframu. W tym przypadku przeciwpróbką była stal 100Cr6. Badania tribologiczne przeprowadzono w czterech środowiskach: w powietrzu, w próżni przy ciśnieniu $5 \cdot 10^{-3}$ MPa, w próżni przy ciśnieniu $5 \cdot 10^{-3}$ MPa z zastosowaniem chłodzenia ciekłym azotem oraz w próżni przy ciśnieniu $5 \cdot 10^{-3}$ MPa z zastosowaniem chłodzenia ciekłym azotem i okresowym działaniem prądu trwającym 2–3 sek. W pierwszej i drugiej serii testów współczynnik tarcia wynosił 0,06, w trzeciej 0,04, a w czwartej proces tarcia realizowany był z bardzo niskim

współczynnikiem tarcia 0,002. V. Gorskii wraz ze współbadaczami zauważył, że ochronne struktury wtórne powstają w każdym przypadku. Jednak tylko w czwartym przypadku w strefie tarcia wytworzyła się jednolita i stabilna ochronna warstwa nowego związku chemicznego o składzie chemicznym odpowiadającym Me_2S . We wszystkich przypadkach struktury wtórne wytworzyły się nie tylko na powierzchni, ale też na głębokości od 2 do 8 μm , dzięki czemu wypełniły nierówności na powierzchni [56, 57].

Badaniem struktur wtórnych powstających podczas zużycia ciernego zajmował się również K. Dziedzic. Swoje badania skoncentrował na powłokach eutektycznych Fe-Mn-C-B modyfikowanych Si, Ni, Cr otrzymanych metodą napawania GMA z wykorzystaniem drutów proszkowych. Badania tribologiczne prowadzone były w skojarzeniu trzpień-tarcza z prędkością poślizgu 0,4 m/s przy naciskach jednostkowych 3, 7, 10, 15 MPa. Badania realizowano w warunkach tarcia ślizgowego suchego. Próbką był trzpień z naniesioną powłoką, natomiast przeciwpróbką tarcza wykonana ze stali C45 poddana obróbce cieplnej. Do badania struktur wtórnych wykorzystano nowoczesne metody badawcze SEM/EDX, EPMA, XRD, SIMS i XPS. Autor zauważył, że w procesie zużycia ciernego powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr następuje przejście z TWW w EWW. Utworzone warstewki struktur wtórnych są cienkie (ok. 50–300 nm). Wzrasta nanotwardość powierzchni tarcia. W EWW stwierdzono obecność takich związków jak tlenki (B_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3), węgliki (Fe_3C , Cr_7C_3), a także borki (FeB , Fe_2B). Na powierzchni oraz w warstwie przypowierzchniowej tarcia zarejestrowano zwiększoną ilość związków węgla. Ilość boru B 1s jest najwyższa na głębokościach 5 nm, 10 nm oraz 600 nm. Do głębokości ok. 50 nm bor występuje w postaci tlenku B_2O_3 . Ilość krzemu Si 2s jest najwyższa na głębokości 20 nm. Do głębokości ok. 200 nm krzem występuje jako tlenek SiO_2 . Struktury wtórne (nanowarstwy) powstają wskutek tribosyntezy. W procesie zużycia ciernego występuje segregacja atomów C, B i Si na powierzchni EWW [30].

Reasumując, z powyższych danych wynika, że struktury wtórne są to cienkie warstwy, które formują się w procesie tarcia na powierzchni współpracujących materiałów. Zazwyczaj są to związki chemiczne o niestechiometrycznym składzie. Ich zadaniem jest ochrona współpracujących tarciowo powierzchni przed skutkami zużycia. Tak więc bardzo istotnym zagadnieniem naukowym są badania nad tworzeniem struktur wtórnych na powierzchni tarcia. Badania te dotyczą analizy właściwości tribologicznych, mikrotwardości, nanotwardości, struktury, topografii powierzchni tarcia oraz składu fazowego i chemicznego struktur wtórnych. Dzięki strukturom wtórnym elementy maszyn współpracujące tarciowo, stają się trwalsze przez co wolniej się zużywają. To zagadnienie jest ściśle związane z budową i eksploatacją maszyn.

1.2.3. Zjawisko selektywnego przenoszenia w procesie tarcia

W tribologii przez przenoszenie rozumie się transport materiału z jednego elementu pary trącej na drugi. Może odbywać się np. w wyniku szczepiania (na zimno lub na gorąco), poprzez namazywanie lub na drodze elektrochemicznej. Naukowcy zajmujący się zagadnieniami selektywnego przenoszenia (ang. selective transfer) uważają, że zachodzi ono w wyniku procesów elektrochemicznych podczas tarcia. Przenoszenie na drodze elektrochemicznej może odbywać się w przypadku, gdy substancja smarująca współpracujące powierzchnie ma odpowiednie właściwości elektrochemiczne. Są to substancje, które mają właściwości redukcyjne. Takie cechy posiada np. gliceryna.

Dla realizacji selektywnego przenoszenia oprócz transportu masy materiału musi wystąpić również selekcja (wybiórczość). Jeden z materiałów biorących udział w procesie tarciovym musi być materiałem złożonym z kilku składników (przynajmniej dwóch). Wówczas przy przenoszeniu jeden ze składników złożonego materiału jest przenoszony, a pozostałe nie. Można wówczas mówić o selektywnym przenoszeniu. Należy również pamiętać o konieczności istnienia etapu selektywnego rozpuszczania, gdyż nim materiał zostanie przeniesiony musi on z powierzchni zwartego materiału przejść do środka smarnego i z niego zostać wydzielony na powierzchnię drugiego materiału [192].

Jeżeli przeniesiony składnik złożonego materiału osadzi się na drugim elemencie trącym i stąd pod wpływem działań elektrochemicznych powraca na pierwszy element, następuje wówczas wędrówka materiału od elementu pierwszego do drugiego i jego powrót do elementu pierwszego. W przypadku gdy ustali się równowaga dynamiczna pomiędzy prędkością transportu materiału w obu kierunkach, występuje efekt bezzużyciowości.

W latach pięćdziesiątych D. N. Garkunov przypadkowo zauważył, że elementy trące agregatów chłodniczych zużywają się w niezwykle niskim stopniu. To właśnie z tego powodu razem z I. V. Kragielskim podjął badania, które koncentrowały się na opisie zjawisk fizycznych i chemicznych zachodzących na roboczych powierzchniach ciernych tych układów tribologicznych. Przeprowadzona analiza wykazała, że wyrwane atomy miedzi z przewodów kompresora wędrują z olejem do strefy tarcia, gdzie są adsorbowane przez współpracujące robocze powierzchnie par kinematycznych. Na powierzchniach tych powstaje cienka, plastyczna, nie utleniająca się warstewka miedzi o szczególnych właściwościach i strukturze. Grubość warstwy waha się od kilku odległości międzyatomowych do 1–2 μm . Warstwa ta rozdziela metalowe powierzchnie pary trącej, chroniąc je przed zużyciem. Nazwano ją warstwą serwowitną (pochodzi od łacińskiego słowa „servovite”, co oznacza „ratować życie”). Tarcie nie niszczy tej warstwy, a przeciwnie – stymuluje taki strumień energii, który ją wytwarza. Warstwa zapewnia minimalne tarcie, wysoką odporność na ścieranie i długą żywotność zespołów trących [44].

Podobne zjawisko zaobserwowano w warunkach tarcia powierzchni stalowej z powierzchnią brązu smarowanych mieszaniną alkoholu z gliceryną oraz tarcia stali ze stalą przy smarowaniu smarem zawierającym sproszkowaną miedź [45]. Odkrycie to nazwano zjawiskiem selektywnego przenoszenia (ZSP) [43]. Później zostało ono nazwane zjawiskiem lub efektem Garkunova albo zjawiskiem bezzużyciowego tarcia [115]. Zostało ono zarejestrowane w Urzędzie Patentowym ZSRR pod numerem 41 i w oryginale brzmi następująco: *"It has been found that in friction of copper alloys on steel under conditions of boundary lubrication excluding oxidation of copper, a phenomenon of selective transfer of copper from the solid solution of copper alloy to steel and its reverse transfer from steel to copper alloy occurs accompanied by the reduction of friction coefficient to its liquid state and resulting in appreciable reduction of wear of the friction pair"*.

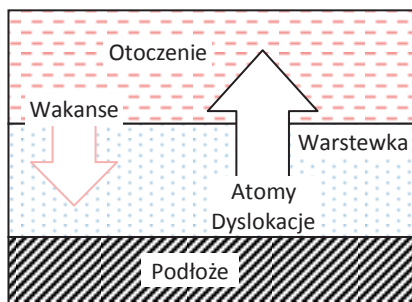
ZSP jest zaliczane do tzw. zjawisk samoorganizacji materii. Opiera się na zjawiskach wynikających z konsekwencji szeregu elektronapięciowego polegających na obniżaniu entropii układu przez samoczynną przebudowę systemu. Ma wiele wspólnego z tarciem istniejącym w węzłach organizmów żywych. Występujące tu zjawisko bezzużyciowego tarcia przebiega na tej samej zasadzie, na jakiej zachodzi ono w stawach zwierząt (współpraca miękkiego elementu z miękkim w cieczy smarującej) [92].

Badaniem ZSP zajmowała się i nadal zajmuje znaczna grupa pracowników naukowych, do których można zaliczyć między innymi A. A. Polyakov, A. S. Kużarow, G. Polzner, E. Assenova, W. F. Piczugin, G. P. Shpenkov, L. M. Rybakova, L. I. Kuksenova, Z. Pawlak, F. Ilie, J. Padgurskas i inni [4–5, 72–75, 81, 91, 96, 135–136, 159, 170, 177, 181]. W Polsce osobą uważaną za największego specjalistę od SP jest R. Marczak. Selektywnym przenoszeniem zajmuje się od około trzydziestu lat. Badania w tym zakresie prowadzi również A. Kotnarowski. Według R. Marczaka [61] SP zachodzi wtedy, gdy w parze trącej nie występuje w danych warunkach tarcie płynne, a pomimo to wartość współczynnika tarcia i jednocześnie intensywność zużycia zmniejsza się o 2–3 rzędy. G. P. Shpenkov [181] uważa, że zjawisko to zachodzi przy tarcia granicznym.

Pojęcie tarcia granicznego i warstwy granicznej wprowadził do literatury technicznej W. Hardy [65], rozumiejąc pod tym pojęciem zaadsorbowanie i orientację cząsteczek na powierzchni smarowanego metalu. Według W. Hardy'ego warstwa graniczna jest tak cienka, że znajduje się w obszarze działania sił powierzchniowych ciała stałego. Tworzy się dzięki adsorpcji, tj. dzięki wzajemnemu oddziaływaniu pola sił powierzchni ciała stałego (adsorbentu) i cząstek środka smarnego (adsorbentu). Odporność takiej warstewki na jej zerwanie wskutek działania obciążeń mechanicznych i cieplnych zależy zarówno od adsorbentu, jak i od adsorbentu [103]. Tak więc tarcie graniczne istnieje, gdy bardzo cienka warstwa trzeciej fazy (środku smarnego) oddziela przemieszczające się względem siebie powierzchnie. W związku z tym SP może

być z jednej strony zidentyfikowane jako tarcie graniczne, a z drugiej strony może być uważane za specjalny tryb tarcia, ponieważ opiera się na spontanicznym formowaniu warstwy serwowitnej, co nie wynika z powyższej definicji smarowania granicznego [181].

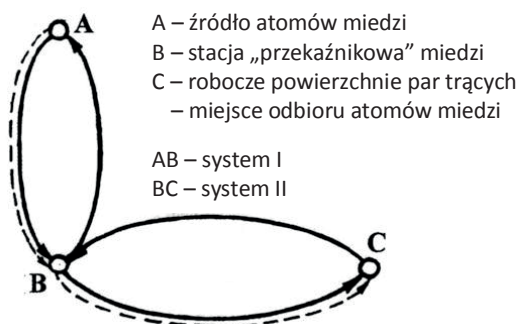
Istnieją różne ujęcia i różne modele procesu SP. Jednym z ciekawszych jest fizykochemiczny model opisujący proces przedstawiony przez A. A. Polyakova [94]. Jego zdaniem podstawowym warunkiem wystąpienia SP jest umiejscowienie procesu tarcia w cienkiej warstewce metalicznej zdolnej do dyssypacji energii i materii. Taką zdolność posiada warstewka w warunkach smarowania granicznego, gdy z jej powierzchni uwalniane są atomy, a dyslokacje wychodzą z jej wnętrza na powierzchnię. W modelu tym dyssypację można przedstawić jako proces wzajemnej adsorpcji skierowanych w przeciwnych kierunkach strumieni dyfuzyjnych (rys. 1.7). Strumień wakansów porusza się od powierzchni w głąb warstewki, natomiast strumień dyslokacji i atomów porusza się w kierunku powierzchni warstewki.



Rys. 1.7. Procesy absorpcyjne zachodzące w warstewce lokalizującej proces tarcia [92]

Można więc przyjąć, że występowanie serwowitnej warstewki należy zaliczyć do samoorganizujących się procesów przyrody nieożywionej, które zachodzą w systemie tribologicznym termodynamicznie otwartym. Funkcjonowanie tego systemu, zgodnie z poglądem R. Marcza, zapewnia termodynamiczna reguła przekory Le Chateliera i Browna poprzez utrzymywanie równowagi pomiędzy liczbą wakansów a liczbą dyslokacji, wymuszeniami zewnętrznymi a stanem układu.

Innym modelem procesu SP jest model przedstawiony przez R. Marcza. Jego zdaniem mechanizm zjawiska Garkunova polega na pobieraniu atomów miedzi ze źródła A (rys. 1.8) i dostarczeniu ich do oleju smarowego B przez system I (krążącego oleju). System II (krążącego oleju) doprowadza te atomy do roboczych powierzchni par trących C, na których mogą się wydzielać. Można domniemywać, że w środowisku niewodnym, tj. w olejach, postać, w jakiej odbywa się transport miedzi to prawdopodobnie jej związki organiczne (kompleksowe) [115, 193].



Rys. 1.8. Materiałowy model zjawiska Garkunova (wg R. Marcza) [115]

Badania literaturowe [14, 44, 115] pokazują, że istnieją dwie podstawowe hipotezy, które wyjaśniają mechanizm SP [102]:

- mechanizm mikroadhezyjnego szepiania cząstek metalu miękkiego z powierzchnią tarcia metalu twardego. W początkowym etapie tarcia tworząca się ochronna warstwa posiada skład chemiczny metalu miękkiego. Jednak w przypadku stworzenia odpowiednich warunków sprzyjających procesowi SP, skład ten w dalszym etapie może się zmieniać. W wyniku selektywnego rozpuszczania składników formująca warstewka ochronna może się wzbogacać w składniki katodowe;
- mechanizm polegający na formowaniu metalicznej warstewki ochronnej w wyniku elektrochemicznego procesu:



Z danych literaturowych wynika, że SP zachodzi w obecności miedzi i w odpowiednio aktywnym środowisku smarnym. Proces SP realizowany jest w następujących etapach:

- selektywne rozpuszczanie składników miedzi,
- niszczenie warstwy wierzchniej,
- powstawanie koloidalnych cząstek,
- wytworzenie pola elektrostatycznego oraz przenoszenie w tym polu jonów miedzi,
- zahamowanie procesu, kiedy grubość warstwy osiągnie 1–2 μm .

Aby doszło do realizacji SP w metalowych parach trących, niezbędne jest występowanie środków smarnych. Umożliwiają one formowanie warstewek tlenków na powierzchniach tarcia oraz zdolnych do elektrochemicznego rozkładu składników miedzi.

Proces uwalniania miedzi i jej przenoszenie zachodzi w wyniku reakcji środka smarnego z powierzchnią metali. W procesie utleniania na skutek połączenia elektronów oddawanych przez środek smarny np. glicerynę pojawiają się jony miedzi i żelaza. Powstałe produkty utleniania środka smarnego trawia

powierzchnię stalową i usuwają z niej tlenki. Pod wpływem tarcia oraz w wyniku wzrostu temperatury dochodzi do krystalizacji miedzi i jej szczipania z powierzchnią stalową. W tym samym czasie występuje dyfuzja jonów miedzi w pozbawioną tlenków powierzchnię stalową.

Charakterystyczną cechą SP jest wykorzystywanie powstałych produktów zużycia do formowania warstewki przeciwciernej. Produkty te, reagując ze środkiem smarującym, tworzą zawiesinę, której rozkład powoduje pojawienie się przeciwciernej warstewki miedzi.

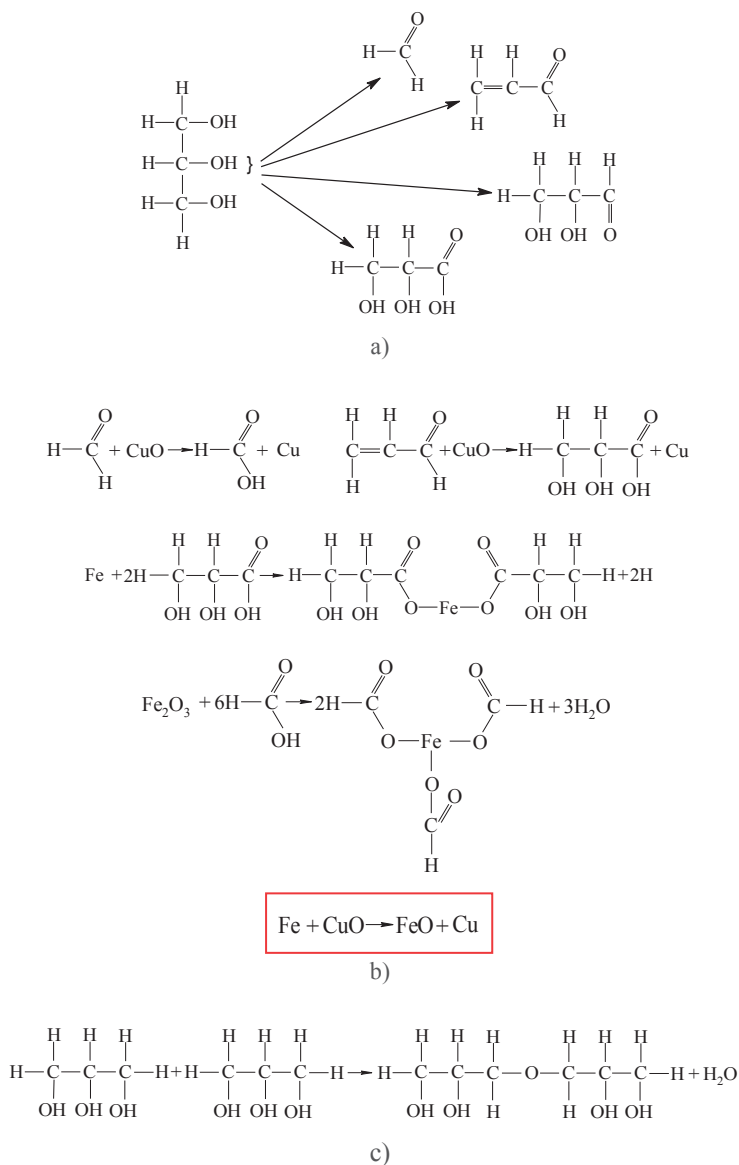
Charakteryzując ZSP, można stwierdzić, że przy tarcu w takich warunkach zapewniona jest równowaga pomiędzy ciągłym tworzeniem i niszczeniem warstewki przeciwciernej, maleje chropowatość aż do molekularnej oraz zwiększa się obszar rzeczywistego kontaktu. Wpływa to na znaczne zmniejszenie współczynnika tarcia (wartości zbliżone do współczynnika tarcia płynnego) oraz zużycia [136]. Ten fakt pozwolił przypuszczać, że oddziaływanie w warunkach tarcia zachodzi nie między nieprzerwanymi obszarami powierzchni, a między dyskretnymi częściami, które oddziałują między sobą, czyli między ruchliwymi fragmentami cienkiej warstewki utworzonej na powierzchni metalowej. Wytworzona warstwa serwowitna jest w stanie metastabilnym i łatwa do deformacji z powodu niskiej ilości dyslokacji i dużej ilości wakansów.

Zasadnicza część wiadomości na temat ZSP pochodzi z badań prowadzonych w warunkach smarowania gliceryną. W procesie formowania warstwy miedzi przy smarowaniu gliceryną zachodzą następujące jej przemiany (rys. 1.9), których mechanizm zaproponowali Yu. S. Simakov i A. A. Polyakov [44]:

- Etap I – destrukcja gliceryny – zachodzą mechaniczno-chemiczne przemiany ze zmniejszeniem masy molekularnej.
- Etap II – redukcja i rozpuszczanie – oddziaływanie produktów przemiany; redukcja produktów korozji i rozpuszczanie aktywnych metali i ich związków.
- Etap III – formowanie wysokomolekularnych związków – może nastąpić formowanie polimerów powstających w procesie tarcia. Polimery, które formują się w procesie tarcia tworzą dodatkową warstwę (oprócz miedzi), która oddziela podstawowy metal pary tarcia od bezpośredniego kontaktowania.

W ostatnich latach znacznie poszerzył się krąg naukowców, którzy zajmują się badaniem tego unikalnego zjawiska. Mianowicie są to i mechanicy, i fizycy, i chemicy. Każdy kierunek badań wnosi elementy zrozumienia mechanizmu tego skomplikowanego zjawiska związanego z charakterem tarcia, naturą środków smarnych, obecnością gradientów temperatury i odkształcenia itp. Do tej pory najszerzej zostały przebadane tylko elektrochemiczne procesy towarzyszące procesowi tarcia. Natomiast praktycznie nie zostały zbadane

zmiany fizycznego stanu warstw powierzchniowych, które są jednym z zasadniczych warunków w zrozumieniu natury kontaktowego oddziaływania.



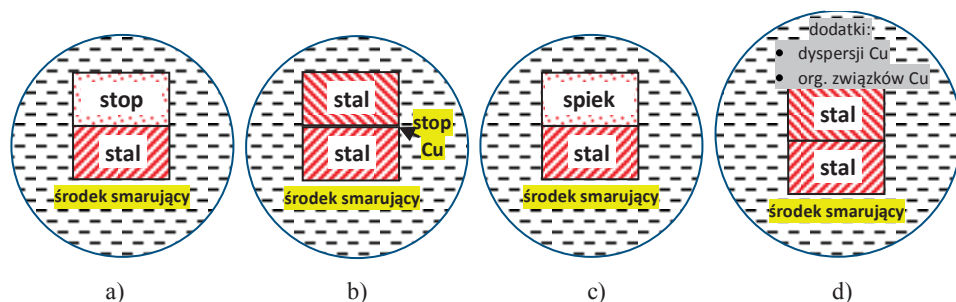
Rys. 1.9. Przemiany gliceryny w procesie formowania warstwy miedzi podczas ZSP [44]: etap I (a), etap II (b), etap III (c)

Dotychczasowa analiza ZSP głównie dotyczyła par trących miedź (stop na bazie miedzi)-stal i warunków jego realizacji w tej parze. Jednak z przeglądu danych literaturowych wynika, że parą trącą niekoniecznie musi być stal i stop

na bazie miedzi [16]. Wiele materiałów może pracować w podobnych warunkach. Zadanie polega na doborze określonych warunków tarcia (obciążenia, prędkości, temperatury, środka smarnego) dla konkretnych par tarcz. Poszukiwanie metali, które wykazują własność SP przy tarcu, wymaga ustanawiania fizykochemicznych kryteriów doboru niezbędnych par materiałów kontaktujących i środków smarnych.

W eksperymentalnych badaniach osiągnięcie warunków SP zauważono w procesie tarcia aluminium-stal oraz aluminium-żeliwo przy smarowaniu w olejach mineralnych i krzemowo-organicznych cieczach. Podobny efekt zaobserwowano dla par nikiel-stal i żelazoarmco-stal. W pracy [177] badacze powołują się na kilka ciekawych prac, w których została przeanalizowana grupa metali V, Cr, Co, Ni, Ag oraz Au. Na podstawie otrzymanych wyników fizykochemicznych badań wysunięto hipotezę, że materiały te również mogą osiągać warunki SP w procesie tarcia. Według M. Króla SP występuje także w procesie tarcia: stali po stali, żeliwie, stopach metali szlachetnych (srebra, złota, platyny) i kolorowych (mosiądzach, brązach), materiałach spiekanych oraz żeliwie po żeliwie [16].

Na rys. 1.10 przedstawiono różne modele systemu tribologicznego zapewniające realizację ZSP w budowie i eksploatacji maszyn.



Rys. 1.10. Modele systemów tribologicznych zapewniających realizację ZSP: z bezpośrednim stykiem stopów (spieków) Cu lub stali z powierzchnią stalową w środowisku środka smarnego (a), (b), (c); z bezpośrednim stykiem stali z powierzchnią stalową w środowisku środka smarnego zawierającego dyspersję miedzi lub jej związków (d) [61]

Pomimo upływu niemal sześćdziesięciu lat od dokonanego przez D. N. Garkunova odkrycia zjawiska selektywnego przenoszenia, mechanizm bezzużyciowego tarcia w technice oraz towarzyszące mu zjawiska i warunki jego występowania nie są jeszcze dostatecznie znane. Związane to jest m.in. z trudnościami eksperymentalnego badania powierzchni kontaktu bezpośrednio w procesie tarcia. Zagadnienia te wymagają (podobnie jak wspomniane w podrozdziale 1.2.3. struktury wtórne) dalszych wnikliwych i wieloaspektowych badań. Nie w pełni opisane fizyczne i chemiczne podstawy teorii selektywnego przenoszenia utrudnia jego szerokie wdrożenie w praktykach inżynierskich [111]. Według T. Burakowskiego

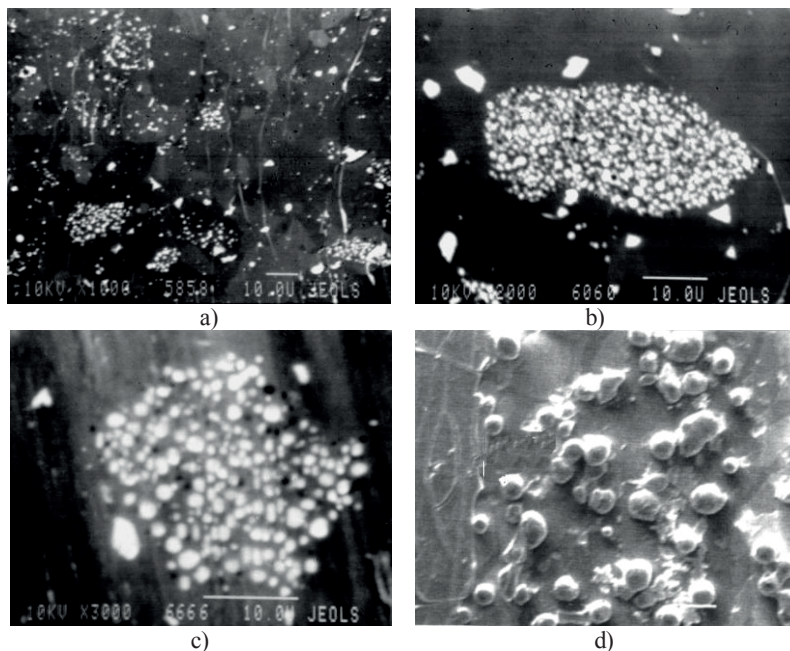
i R. Marczaka [15] zbadanie mechanizmu procesów zachodzących w układzie stal-gliceryna-stop Cu pozwoli na lepsze zrozumienie procesów zachodzących w obszarze tarcia metal-metal-olej z dodatkami. Tak więc aktualną tematyką jest rozwinięcie badań związanych z analizą formowania cienkich warstw na powierzchni w procesie tarcia w warunkach selektywnego przenoszenia. Badania te przyczynią się do opracowywania i odpowiedniego doboru materiałów oraz wpływu na możliwości występowania warunków sprzyjających realizację zjawiska selektywnego przenoszenia w rzeczywistych węzłach tarcia współpracujących elementów maszyn i urządzeń. Poprawi to trwałość i niezawodność systemów tribologicznych.

1.2.4. Segregacja atomów w procesie tarcia

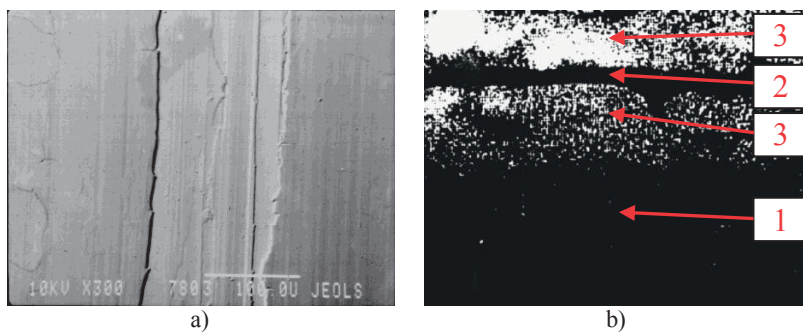
Według M. Pashechko segregacja atomów na powierzchni tarcia spowodowana jest termodyfuzją, która aktywizowana jest rozgrzewaniem powierzchni w wyniku tarcia. Według tego autora ma to duży wpływ na przebieg procesu tarcia i zużycia. Początkowo takie zjawisko zauważył B. Bakli w stopach Cu-Al, Cu-Sn, Fe-Al, Fe-C, Fe-Si, gdzie w procesie tarcia do warstw przypowierzchniowych przenoszone były atomy węgla, glinu oraz krzemu [6]. Uporządkowanie atomów węgla i krzemu zauważono także w czasie tarciaowej umacniającej obróbki żelaza armco i stali C40, C90U, X10CrNiTi18-10. Wspomniane zjawisko wykrył także M. Pashechko w procesie tarcia innego rodzaju stopów – stopów eutektycznych na podstawie układu Fe-Mn-C-B modyfikowanych Si, Ni, Cr, Al, Sn. Swoje badania przeprowadził za pomocą spektroskopii Augera. Dokonał analizy segregacji atomów zarówno przed, jak i po badaniach odporności na zużycie powłok ze stopów eutektycznych otrzymanych metodą napawania plazmowego. Wykazano zwiększenie Si, B i C na powierzchni tarcia. Okazało się, że dla powłoki Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr krzem wzrasta z 4,4 do 14,8, bor z 3,3 do 12,5, a węgiel z 0,5 do 0,6% mas. Dla powłoki Fe-Mn-C-B-Si-Ni krzem wzrasta z 4,1 do 18,4, bor z 2,7 do 4,8, a węgiel z 0,7 do 0,8% mas. Natomiast powłoki Fe-Mn-C-B-Si-Cr wykazują wzrost krzemu z 2,6 do 15,9, boru z 2,7 do 8,3, a węgla z 0,9 do 1,2% mas. Ustalono, że segregacja atomów na powierzchni tarcia występuje do głębokości ok. 100 nm [144, 146, 149–151]. M. Pashechko twierdzi, że występująca segregacja w procesie tarcia powoduje wzrost odporności na zużycie węzłów tarcia.

Podobne zjawisko M. Pashechko i I. Kossko zauważyli również w procesie tarcia węgla bora B_4C ze stalą 100Cr6 [87]. Badania także przeprowadzili z wykorzystaniem spektroskopii Augera. Analizowali powierzchnie tarcia przy obciążeniu 5,5 MPa i różnych prędkościach poślizgu: 1, 3, 6 i 11 m/s. Okazało się, że na powierzchni tarcia B_4C występuje segregacja atomów boru, która nasila się wraz ze wzrostem prędkości poślizgu (rys. 1.11). Przy prędkości 11 m/s na powierzchni tarcia występują niestechiometryczne tlenki boru w postaci kulistej (rys. 1.11 d). Kształt kulisty potwierdza, że znajdują się one

w stanie ciekłym. Przyczynia się to do zmniejszenia współczynnika tarcia oraz zużycia współpracujących elementów [87].



Rys. 1.11. Mikrostruktura powierzchni tarcia węgla boro po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 5,5 MPa i prędkości poślizgu: 1 m/s ($\times 1000$) (a); 3 m/s ($\times 2000$) (b); 6 m/s ($\times 3000$) (c); 11 m/s ($\times 1000$) (d) [87]



Rys. 1.12. Rozkład atomów węgla w warstwie przypowierzchniowej stali 100Cr6 po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 5,5 MPa i prędkości poślizgu 11 m/s (a) i struktura powierzchni tarcia (b) gdzie: 1 – rdzeń, 2 – tlenki żelaza, 3 – powierzchnia tarcia z zaadsorbowanym węglem ($\times 1000$) [105]

Z kolei na powierzchni tarcia stali 100Cr6 zachodzi segregacja atomów węgla (rys. 1.12 a). Największa zawartość występuje w warstwach przypowierzchniowych

i zmniejsza się wraz z głębokością do 10–20 μm od powierzchni. Następnie odpowiada jego zawartości w stali 100Cr6. W tym wypadku węgiel znajduje się w postaci grafitu, co wykazała analiza widma węgla. Grafit wytwarza specyficzną powierzchnię tarcia, która zmniejsza współczynnik tarcia. W wyniku procesu zużycia, jak widać na rysunku 1.12 b, występuje odrywanie warstwy wzbogaconej w węgiel od warstwy tlenków. Te zjawiska sprawiają, że mechanizm tarcia suchego przekształca się w tarcie graniczne [87].

1.3. Wykorzystanie nowoczesnej aparatury do badania powierzchni tarcia

Rozwój koncepcji teoretycznych oraz zrozumienie tarcia i zużycia materiałów w dużym stopniu zależą od poziomu badań eksperymentalnych w tej dziedzinie. Poziom ten z kolei zależy od możliwości istniejących technik badawczych powierzchni tarcia. W ostatnich latach dokonał się znaczny ich rozwój. Pozwala to na prowadzenie badań, które jeszcze kilkanaście lat temu były niemożliwe do przeprowadzenia lub charakteryzowały się niewystarczającą dokładnością. Szczególne znaczenie dla badań powierzchni tarcia stanowią techniki, które nie powodują zniszczenia analizowanej powierzchni, umożliwiają prowadzenie badań bez dodatkowego jej przygotowania (obróbki) oraz posiadają zdolność badania warstw w zakresie grubości kilku odległości międzyatomowych, w których lokalizują się podstawowe procesy fizyko-chemiczno-mechaniczne zachodzące w procesie tarcia.

Badania powierzchni tarcia przyczyniają się do wyjaśnienia mechanizmów tribologicznych, a tym samym umożliwiają poprawę kontroli procesu tarcia, zmniejszając jednocześnie zużycie elementów maszyn. W tym celu niezbędne są informacje o morfologii powierzchni, składzie chemicznym, rozmieszczeniu pierwiastków na powierzchni i warstwach przypowierzchniowych materiałów, związkach chemicznych jego cząstek atomowych, ich wzajemnym rozmieszczeniu w tym po głębokości, jak również o strukturze elektronowej powierzchni, która może różnić się znacznie od objętości próbki [176]. Informacje te często pochodzą z dość małego obszaru i niewielkiej głębokości materiału (rzędu kilku warstw atomowych a nawet mniejszej). Dlatego niezbędne jest stosowanie nowych i precyzyjnych, technik obserwacyjnych, pomiarowych i analitycznych, których zasada działania opiera się na bardzo płytkiej analizie badanego obszaru. Do technik tych można zaliczyć: spektroskopię elektronów Augera – AES (ang. Auger Elektron Spektroskopy), spektroskopię elektronową dla potrzeb analizy chemicznej – ESCA (ang. Elektron Spectroscopy for Chemical Analysis), spektroskopię masową jonów wtórnych – SIMS (ang. Second Ion Mass Spectroscopy), mikroskopię tunelową – STM (ang. Skaning Tunelling Microscope), mikroskopię sił atomowych – AFM (ang. Atomic Force Microscope), rentgenowską spektroskopię fotoelektronów – XPS (ang. X-Ray Photoelectron Spectroscopy) itp. Są one szczególnie przydatne

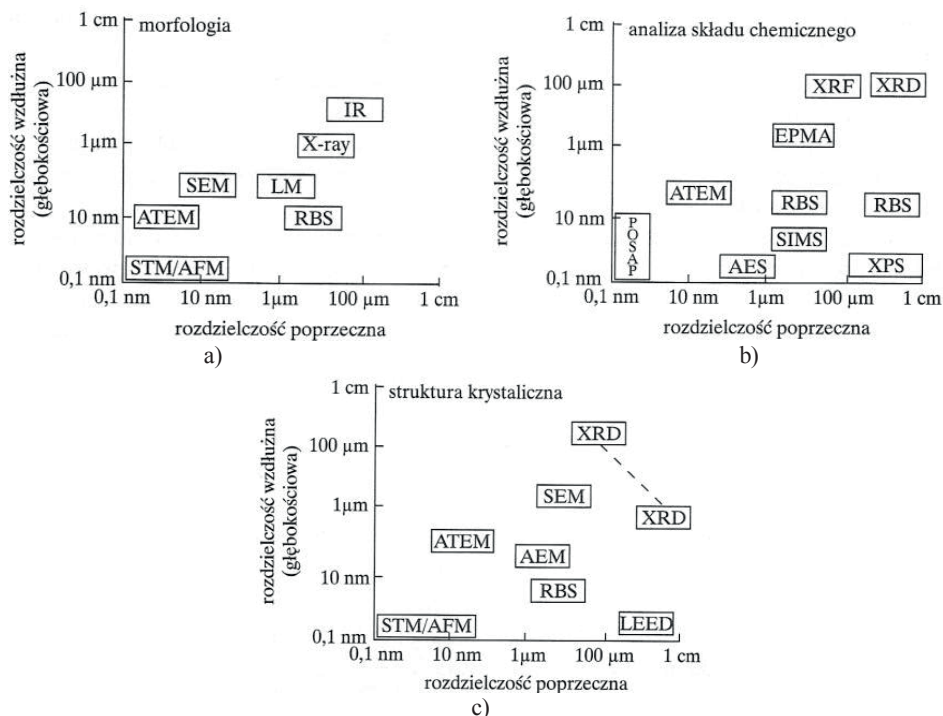
w badaniach morfologii, struktury i składu chemicznego powłok i warstw o niewielkiej grubości (tzw. cienkich filmów, ang. thin films), które często wykazują budowę nanokrystaliczną lub amorficzną.

Bardzo często oprócz wymienionych technik badawczych do analizy powierzchni tarcia wykorzystywana jest również rentgenowska spektrometria fluorescencyjna XRF (ang. X-Ray Fluorescence Spectroscopy), skaningowa mikroskopia elektronowa SEM (Scanning Elektron Microscopy) [14, 107], dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego XRD (ang. X-Ray Diffraction) – wykorzystująca ślizgającą wiązkę pod małym kątem [17, 107] oraz pomiar mikro- i nanotwardości. W niniejszym rozdziale zostaną omówione tylko te techniki, które zostały wykorzystywane w badaniach rozprawy doktorskiej.

Przed przystąpieniem do badań należy określić, jakie informacje o próbce chcemy uzyskać i przy jakiej rozdzielczości, a następnie wybrać odpowiednią technikę badawczą. Informacje te odnoszą się do morfologii (informacja o architekturze mikro- lub nanostruktury), struktury krystalicznej (informacja o ułożeniu atomów w fazach tworzących mikrostrukturę), budowy chemicznej (informacja o pierwiastkach i składzie fazowym) oraz struktury elektronowej (informacja o naturze wiązań pomiędzy atomami). Do uzyskania pełnej charakterystyki o powierzchni tarcia niezbędna jest również znajomość właściwości mechanicznych. Po określeniu zakresu informacji musimy dodatkowo ustalić, z jakiej objętości lub powierzchni próbki te informacje mają pochodzić. Rozdzielczość danej techniki można podzielić na poprzeczną i wzdłużną. Poprzeczna (inaczej powierzchniowa) lub przestrzenna określa, z jakiego obszaru powierzchni próbki lub z jakiej jej objętości pochodzi dany sygnał, a wzdłużna (inaczej głębokościowa) określa, z jakiej głębokości jest ten sygnał. Na rys. 1.13 przedstawiono schematyczną klasyfikację technik analizowania w odniesieniu do ich rozdzielczości poprzecznej i wzdłużnej [82]. Umożliwia ona porównanie rozdzielczości wykorzystanych technik pomiarowych w zależności od badania morfologii, analizy składu chemicznego oraz struktury krystalicznej.

Metoda rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej XRF, ze względu na szybkość analizy i możliwość wykonania pomiarów bez jakiegokolwiek przygotowania próbek, jest obecnie najczęściej stosowaną techniką do analizy składu chemicznego. Ma szczególne znaczenie w przypadku analizy powierzchni warstw wierzchnich. Znajduje szerokie zastosowanie w badaniach materiałów metalowych, tworzyw sztucznych, szklanych, ceramicznych oraz budowlanych. Fluorescencja rentgenowska polega na wtórnej emisji promieniowania rentgenowskiego (fluorescencji) z materii, która została wzbudzona za pomocą bombardowania wysokoenergetycznym promieniowaniem rentgenowskim. Każdy pierwiastek występujący w analizowanej próbce, pod wpływem wzbudzenia rentgenowskiego, wysyła charakterystyczne dla siebie widmo będące podstawą do analizy jakościowej i ilościowej. Pierwiastki są określane na podstawie energii emisji promieniowania rentgenowskiego, a ich zawartość za pomocą

pomiaru intensywności linii jego charakterystyki. Teoretycznie najlżejszym pierwiastkiem, jaki można oznaczyć metodą XRF, jest beryl ($Z=4$), ale w praktyce trudno jest zidentyfikować pierwiastki lżejsze niż sód ($Z=11$).



Rys. 1.13. Schematyczna klasyfikacja technik analizowania w odniesieniu do ich rozdzielczości poprzecznej i wzdłużnej: morfologia (a), analiza składu chemicznego (b), struktura krystaliczna (c) [82]

Badania dyfrakcji rentgenowskiej XRD są szeroko stosowane do analizy nanomateriałów, materiałów polikrystalicznych i amorficznych w zakresie identyfikacji składu fazowego, określania stopnia krystaliczności, badania cienkich warstw, identyfikacji struktury krystalicznej, określania średniego rozmiaru wielkości krystalitów, a także do określania rozkładu wielkości krystalitów. Może być stosowana do układów jedno bądź wielofazowych. Badania dyfraktometryczne wykonuje się przy użyciu dyfraktometrów rentgenowskich, których głównymi elementami są lampa rentgenowska, monochromator, optyka, goniometr oraz detektor. Goniometr jest częścią dyfraktometru odpowiedzialną za ustawienie próbki i pozycji detektora, jak również za precyzyjny pomiar kąta θ . W metodzie XRD wykorzystuje się zjawisko odbicia (dyfrakcji) wiązki promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach sieci krystalograficznych faz występujących w badanej próbce. Wiązką promieniowania rentgenowskiego skanuje się próbkę w określonym

zakresie kątowym i rejestruje promieniowanie odbite na sieciach krystalograficznych. Wynikiem pomiarów dyfrakcyjnych nie jest widmo a dyfraktogram, na którym w miejscach dyfrakcji próbki zarejestrowane są refleksy. Jest to wykres zależności natężenia wiązki ugiętej od kąta 2θ na obwodzie okręgu ogniskowania. Każda faza ma swój charakterystyczny dyfraktogram promieniowania rentgenowskiego, co pozwala na identyfikację faz występujących w badanym materiale. Położenie maksimów dyfrakcyjnych uzależnione jest od typu symetrii krystalograficznej, parametrów sieciowych materiału i długości fali promieniowania. Z kolei natężenie jest zależne od rodzaju i położenia atomów w komórce elementarnej badanego materiału.

Bardzo często wykorzystywaną techniką w badaniach powierzchni tarcia jest skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) [17, 107]. Jest ona przeznaczona do obrazowania morfologii powierzchni tarcia w mikro- i nanoskali. Dodatkowe wyposażenie umożliwia również jakościowy i ilościowy pomiar pierwiastków w badanych próbkach. Działo elektronowe zbudowane jest najczęściej z włókna wolframowego. Napięcie przyspieszające wynosi zazwyczaj 1-30 kV. Idea skaningowej mikroskopii elektronowej polega na skanowaniu silnie zogniskowaną wiązką elektronów badanej powierzchni. Podczas skanowania właściwy detektor zbiera elektrony wtórne lub inne sygnały, takie jak elektrony wstecznie rozproszone czy promieniowanie rentgenowskie emitowane, z każdego punktu próbki. Równocześnie, używając tego samego generatora skanowania, steruje się wiązką monitora. Intensywność obrazu jest kontrolowana przez wzmocniony sygnał wybranego detektora. Powiększenie jest stosunkiem wielkości pola jednotonalnego obrazu składającego się z drobnych kropek (rastra) monitora do wielkości pola rastra próbki.

Zastosowanie przystawek analitycznych (EDS, EDX) umożliwia prowadzenie jakościowych i ilościowych analiz rozkładu pierwiastków. Umożliwiają automatyczne skanowanie [122]:

- określonego mikroobszaru powierzchni (tzw. analiza punktowa),
- wzdłuż wybranej linii,
- określonego obszaru powierzchni (tzw. mapping).

W obu przypadkach promieniowanie rentgenowskie, które jest źródłem informacji o składzie chemicznym badanej powierzchni, pochodzi z głębokości kilku μm , tak więc dla warstw o niewielkiej grubości wynik badania jest zakłócony częściowo informacją pochodzącą z podłoża lub głębszych stref powierzchniowych. Dlatego w takich przypadkach dla zwiększenia dokładności i analizowania warstw o niewielkiej grubości wykonuje się cienkie folie tzw. lamele. Przygotowanie polega na wycięciu z powierzchni cienkiej płytki o wymiarach mikro lub nanometrowych. Przed cięciem powierzchnie zabezpiecza się przed bombardowaniem jonami galu przez napylenie na powierzchnię warstwy platyny. Do wycinania i ścinania lameli wykorzystuje się wysokoprądową kolumnę jonową FIB. Następnie, po otrzymaniu cienkiej folii

o odpowiednich wymiarach, ustawia się lamelę pod zadany kąt. Na powierzchni bocznej prowadzi się analizę pierwiastków chemicznych.

Oprócz SEM/(EDS, EDX) do najszerzej rozpowszechnionych technik analitycznych, w których informacje o składzie chemicznym badanego materiału pochodzą z niewielkiej głębokości rzędu od kilku dziesiątych do kilku nanometrów, od powierzchni należą: spektroskopia elektronów Augera – AES, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów – XPS, spektroskopia masowa jonów wtórnych – SIMS. W tabeli 1.1 porównano możliwości analityczne tych technik w odniesieniu do tradycyjnej mikroanalizy rentgenowskiej [97]. Porównując dane z tabeli, metodą o najlepszych parametrach, takich jak głębokość analizy, czułość metody, rozdzielczość powierzchniowa i możliwość analizy pierwiastków, jest SIMS. Umożliwia ona badanie składu chemicznego bardzo cienkich warstw z wysoką dokładnością. Jednak ze względu na brak możliwości dostępu do aparatury badawczej, technika ta nie została wykorzystana w badaniach rozprawy doktorskiej.

Tab. 1.1. Porównanie charakterystyk najpopularniejszych technik analitycznych stosowanych w inżynierii powierzchni [97]

Technika analityczna	Głębokość analizy	Czułość metody	Rozdzielczość powierzchniowa	Możliwości analizy pierwiastków	Rodzaj techniki
Tradycyjna mikroanaliza rentgenowska	kilka μm	0,1%	1 μm	liczba atomowa > 11	metoda nieniszcząca
AES ^x	0,4–2,5 nm	0,1 %	0,1–3 μm	liczba atomowa > 3	metoda nieniszcząca
XPS	1–3 nm	1%	15–1000 μm	liczba atomowa > 2	metoda nieniszcząca
ISS ^{xx}	0,3–1 nm	0,1%	100 μm	liczba atomowa > 12	metoda nieniszcząca
SIMS	0,3–1 nm	0,1 ppm	0,1–1 μm	bez ograniczeń	metoda niszcząca

^x – spektroskopia Augera, ^{xx} – spektroskopia jonów rozpraszanych

SIMS charakteryzuje się bardzo dużą czułością analityczną produktów trawienia jonowego w zakresie ppm. Metoda ta umożliwia wykrycie jonów złożonych z grupy atomów oraz rejestrację izotopów pierwiastków. Jony, osobno dodatnie i ujemne, są analizowane pod względem stosunku masy do ładunku.

Metody AES i XPS charakteryzują się gorszą czułością analityczną, ale wymagają mniejszego obszaru wzbudzenia. Dzięki temu metody te są bardzo często wykorzystywane do określania rozkładu głównych składników cienkich warstw i powłok. Dodatkową zaletą tych metod jest duża czułość na stan chemiczny analizowanych pierwiastków. Przejawia się to zmianą kształtu linii widm lub przesunięciem ich maksimów. Rentgenowska spektroskopia

fotoelektronowa służy do jakościowej i ilościowej analizy elementarnej cienkich warstw i powłok badanych materiałów oraz zaadsorbowanych na ich powierzchni substancji. Może być stosowna do identyfikacji składu chemicznego warstw granicznych powstających na powierzchni tarcia oraz ich mikrostruktury. W metodzie tej padająca wiązka promieniowania rentgenowskiego o określonej energii powoduje wybite elektronów z określonej powłoki elektronowej. Część z tych elektronów trafia do analizatora a następnie jest rejestrowana przez detektor. Analizator określa ilość fotoelektronów w funkcji ich energii kinetycznej. Na podstawie otrzymanej energii kinetycznej fotoelektronów wyznacza się energię wiązania elektronów (wielkość charakterystyczna dla elektronu danego pierwiastka) na poszczególnych orbitalach. Pozwala ona na identyfikację pierwiastków, a więc analizę jakościową. Intensywność sygnału o danej energii kinetycznej umożliwia analizę ilościową danego pierwiastka w badanym materiale. Na podstawie elektronowego widma energetycznego można wnioskować nie tylko o składzie, ale także o otoczeniu chemicznym atomu, ponieważ każdy rodzaj wiązań chemicznych wpływa na energię wiązania elektronów w atomie.

Metody AES i XPS należą do technik niedestrukcyjnych (tab. 1.1), jednak istnieje możliwość analizowania głębszych warstw. Wystarczy w sposób kontrolowany ilościowo usuwać kolejne nanowarstwy materiału technikami sukcesywnego rozpylania jonowego (trawienia) i dokonywać analizy chemicznej. Wyróżniamy dwie metody analityczne wykorzystujące techniki sukcesywnego rozpylania jonowego: metody analizujące produkty rozpylania jonowego, np. SIMS oraz metody analizujące powierzchnię przed i po trawieniu jonowym, np. AES, XPS.

Metody badania właściwości mechanicznych materiałów są trudne do zastosowania w układach o ograniczonych rozmiarach, do których należą nanowarstwy powierzchniowe. Jednym z podstawowych parametrów wyznaczanych dla warstw jest twardość, która jest miarą odporności materiału na zlokalizowane odkształcenia plastyczne. Określana jest przez wciskanie z odpowiednim obciążeniem wgłębnika o określonej geometrii. Należy jednak zauważyć, że cienkie warstwy wymagają doboru małych obciążeń, aby oddzielić w uzyskiwanych wynikach wpływ materiału podłoża od rzeczywistej twardości powierzchni. Dlatego w ostatnich latach opracowano metodę pomiaru nanotwardości, która pozwala na badanie właściwości mechanicznych cienkich warstw z dużą rozdzielczością. W metodzie tej obciążenie wgłębnika o założonym kształcie jest bardzo małe. Podczas pomiaru rejestruje się jego przemieszczenie, którego miarą jest głębokość penetracji pod powierzchnię próbki. Metoda pomiaru nanotwardości wykorzystywana jest również do pomiaru właściwości sprężystych nanomateriałów. Z zarejestrowanej krzywej przedstawiającej zmiany siły podczas obciążenia i odciążenia wyznaczany jest – oprócz twardości – moduł Younga w konkretnym obszarze nanowarstw [10].

1.4. Rodzaje i wytwarzanie materiałów odpornych na zużycie

W wielu przypadkach współpracujące tarciowo elementy narażone są na ciężkie warunki pracy (duże (zmienne) obciążenia, brak możliwości smarowania, agresywne środowisko, wysoka temperatura pracy itp.). Wiąże się to z ich intensywnym zużywaniem. Jakość oraz niezawodność tych węzłów zależą głównie od trwałości tych elementów czyli od zastosowanych materiałów, metod ich wytwarzania lub nanoszenia oraz obróbek powierzchniowych. Dlatego wciąż dąży się do ciągłego zwiększenia ich trwałości. W dużej mierze dotyczy to materiałów inżynierskich stosowanych do wytwarzania elementów maszyn i urządzeń, a także w ostatnich latach biomateriałów stosowanych w medycynie [27, 186–187].

1.4.1. Powłoki odporne na zużycie ścierne

Ze względu na coraz wyższe wymagania stawiane elementom maszyn podlegającym procesom zużycia, aktualnym kierunkiem badań są prace związane z doбором materiałów a w szczególności prace nad opracowywaniem nowych materiałów odpornych na zużycie. Może to dotyczyć całych elementów albo tylko jego warstw powierzchniowych. Aktualnie wielu naukowców zajmuje się drugim przypadkiem, czyli zagadnieniami związanymi z wytwarzaniem powłok tribologicznych o odpowiednich cechach użytkowych. Potwierdzeniem są liczne prace [26, 42, 60, 66–69, 119, 169, 189, 191, 199].

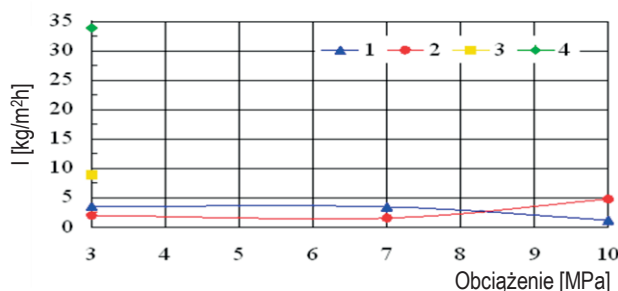
Opracowywanie nowych materiałów na powłoki odporne na zużycie daje możliwość zwiększenia trwałości części maszyn i urządzeń oraz zmniejszenie ich awaryjności. Umożliwia to wykonywanie elementów z materiałów o obniżonych właściwościach użytkowych, niejednokrotnie tańszych i nadawania im lepszych właściwości eksploatacyjnych. Bardzo często wiąże się to z obniżeniem ich masy i poprawą właściwości tribologicznych, przez co uzyskuje się spadek strat energii wywołanych oporami tarcia. Prowadzi to do zmniejszenia intensywności zużycia części maszyn, a w konsekwencji zmniejsza częstotliwości przeprowadzania ich wymiany lub remontów. Ograniczenie strat energii podczas pracy wysoko obciążonych elementów maszyn i narzędzi wiąże się również ze zmniejszeniem zanieczyszczenia środowiska naturalnego (mniejsze ilości wykorzystywanych materiałów, spadek generowanych odpadów, płynów, środków smarnych oraz gazów przemysłowych).

Obecnie na rynku światowym można zauważyć ogromny rozwój w dziedzinie wytwarzania różnych materiałów o złożonej budowie i strukturze przeznaczonych do nanoszenia powłok metodami napawania. Najczęściej wykorzystywanymi powłokami odpornymi na zużycie są powłoki na bazie Co, Ni i Fe, do których między innymi można zaliczyć Ti-Cr-Si, Ni-Fe-C-MoS₂, Fe-C-Cr-Si, TiC/FeCrBS, Ni-Cr-Mo-V, Fe-Ti-V-Mo-C, NiCrBSi, NiCrBSi/WC-Ni [33, 58–59, 62, 79, 120, 175, 196–197].

Stopy na bazie niklu z molibdenem, wolframem, chromem, żelazem, krzemem, borem i węglem są stosowane w przypadkach, gdy oprócz zużycia ściernego występuje także silne zużycie korozyjne i zacieranie adhezyjne. W stopach tych umocnienie roztworu stałego powoduje Cr, Mo i W. Zawierają odpowiednią zawartość Cr i C do powstawania w strukturze węglików Cr_7C_3 . Zawartość wolframu i molibdenu wpływa na zwiększenie odporności na zużycie i wytrzymałość w wysokich temperaturach. Dodatek boru powoduje tworzenie odpornych na ścieranie borków i węglikoborków. Chrom zwiększa odporność na zużycie poprzez tworzenie twardych faz: węglików (węglikoborki) $(\text{Fe,Cr})_7(\text{C,B})_3$ i borków $(\text{Fe,Cr})(\text{C,B})$. Nikiel jako główny składnik zapewnia plastyczność [126].

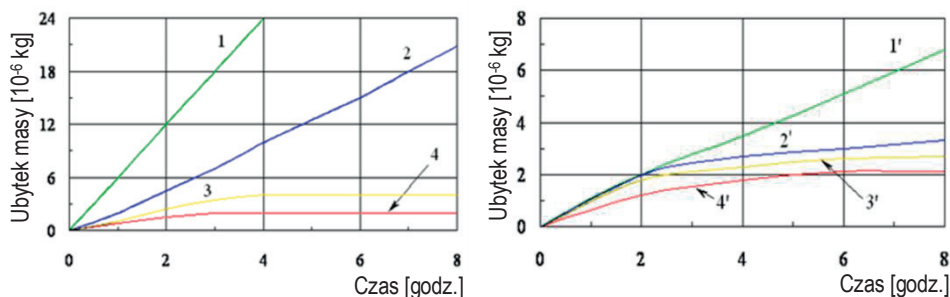
Stopy na bazie kobaltu zwane stellitami charakteryzują się wysoką odpornością na korozję i zużycie w przypadku tarcia typu metal-metal bez materiałów smarnych oraz tarcia w wysokich temperaturach. Są najdroższymi materiałami metalowymi stosowanymi do napawania i natryskiwania. Stopy te zawierają złożone węgliki $(\text{Cr,W})_7\text{C}_3$ i $(\text{Cr,W})_6\text{C}$ w ilości zależnej od zawartości węgla, wolframu i chromu. Wolfram wpływa na umocnienie roztworu stałego, a chrom na wysoką odporność na korozję. Węgiel przyczynia się do tworzenia węglików Cr_7C_3 , co zwiększa ich odporność na zużycie. Modyfikacja składu stellitu dodatkiem molibdenu, niklu, żelaza oraz boru i krzemu powoduje istotne zmiany w składzie i właściwościach osnowy stellitów. Molibden polepsza odporność na korozję i zużycie ściernie. Nikiel i żelazo zwiększają uduktność i stabilność osnowy. Bor i krzem obniżają temperaturę topnienia stopu. Dodatkowo bor i nikiel zwiększają udział faz umacniających.

Względy ekonomiczne przemawiają za tym aby stosować powłoki na bazie żelaza. Do takich powłok można m. in. zaliczyć: Fe-C-Cr, Fe-C-Cr-B, Fe-C-Cr-Ti, Fe-C-Cr-Ti-B, Fe-C-Cr-Mn-Ti, Fe-C-Mn-Ti, Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Ti-C, Fe-Mn-Si-Cr-Ni, Fe-Mo-Ni-Si-C, Fe-C-Cr-W-V, Fe-W-C-B-Cr, Fe-C-Cr-Ni, Fe-Mn-C-B [9, 13, 18, 70, 106, 108, 156, 179, 190, 198–199]. Korzystne właściwości w warunkach zużycia ściernego oraz erozji wykazują powłoki wykonane z materiałów na bazie żelaza w układzie Fe-Cr-C-B. Dodatek boru zwiększa płynność i zwilżalność metalu oraz obniża temperaturę topnienia. Odporność na zużycie ściernie borków jest znacznie wyższa od węglików. Wzrost zawartości boru przy stałej zawartości chromu zwiększa udział objętościowy i twardość faz pierwotnych [66]. M. Pashechko analizował odporność na zużycie powłok na bazie żelaza z dodatkiem boru otrzymanych metodą napawania plazmowego (Fe-Mn-C-B), natryskiwania (Fe-C-B-Cr, Fe-C-B-Cr-Al) i powłok borowanych [150]. Badania wykazały (rys. 1.14), że przy obciążeniu do 8,5 MPa, mniejszą intensywnością zużycia cechują się powłoki borowane. Natomiast przy obciążeniu powyżej 8,5 MPa najlepszą odpornością na zużycie charakteryzują się powłoki Fe-Mn-C-B modyfikowane Si, Ni, Cr otrzymane metodą napawania łukowego przy użyciu elektrod proszkowych. Powłoki natryskiwane Fe-C-B-Cr, Fe-C-B-Cr-Al pracowały tylko do obciążeń około 3 MPa.



Rys. 1.14. Intensywność zużycia pary trącej powłoka-stal C45 w zależności od obciążenia dla: 1 – powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr (napawane plazmowo), 2 – powłok borowanych otrzymanych metodą dyfuzyjną, 3 – powłok Fe-C-B-Cr (natryskiwane), 4 – powłok Fe-C-B-Cr-Al (natryskiwane) [150]

W niektórych przypadkach powłoki na bazie żelaza charakteryzują się porównywalną a nawet wyższą odpornością na zużycie niż powłoki np. na bazie niklu. W pracy [23] M. Pashechko i inni przeprowadzili badania porównawcze odporności na zużycie różnych powłok ze stopów na bazie Ni (materiały komercyjne) z powłokami ze stopów Fe-Mn-C-B. Powłoki otrzymywano metodą napawania plazmowego z wykorzystaniem materiałów w postaci proszku oznaczonych jako PG-SR3 (Ni-Cr-B-Si-C), PG-10N-01 (Ni-Cr-B-Si-C-Fe), PG-12N-01 (Ni-Cr-B-Si-C-Fe), PMI-14 (Fe-Mn-C-B modyfikowany Si, Ni, Cr). Na podstawie przeprowadzonych badań (rys. 1.15) stwierdzono, że powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr charakteryzują się najwyższą odpornością na zużycie w porównaniu do pozostałych powłok. Wykazują one od 2 do 10 razy mniejszą intensywność zużycia.



Rys. 1.15. Intensywność zużycia pary trącej powłoka-stal C45 przy smarowaniu granicznym: powłoki ze stopu eutektycznego eutektyczne (1–4) otrzymane metodą napawania plazmowego z materiałów w postaci proszku (a), przeciwpróbki (1'–4') ze stali C45 (b), gdzie: 1 – PG-SR3 (Ni-Cr-B-Si-C), 2 – PG-10N-01 (Ni-Cr-B-Si-C-Fe), 3 – PG-12N-01 (Ni-Cr-B-Si-C-Fe), 4 – PMI-14 (Fe-Mn-C-B modyfikowany Si, Ni, Cr) [23]

Przy konstytuowaniu powłok zmniejszających opory tarcia i chroniących przed zużyciem współpracujących elementów skojarzeń tribologicznych (powłok niskotarciowych i przeciwezuciowych) duże znaczenie mają

materiały, które wykazują samoorganizację w procesie tarcia, tzw. powłoki adaptacyjne [17, 39–40]. Można je zaliczyć do grupy tak zwanych materiałów inteligentnych. Są tak zaprojektowane, aby ich powierzchniowy skład chemiczny i struktura zmieniały się w funkcji zmian środowiska ich pracy. Do takich materiałów można zaliczyć stosowane komercyjnie coronite oraz spiekane węglkostale [93]. Podobne cechy wykazują również powłoki ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B. Za ich wytwarzaniem, w porównaniu do dwóch poprzednich, przemawiają względy ekonomiczne.

1.4.2. Wytwarzanie stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B

Jak już wspomniano, w budowie i eksploatacji maszyn bardzo istotnym zagadnieniem jest opracowywanie nowych materiałów lub poprawa właściwości już istniejących oraz odpowiedni ich dobór na powłoki współpracujące tarciovo, by powstałe pary tarcie charakteryzowały się dużą odpornością na zużycie i minimalizowały opory tarcia. Problematyka ta jest stale aktualna. Materiały o poprawionych właściwościach można uzyskać wzbogacając klasyczne stopy w nowe pierwiastki, np. Cr, Ti, B, Mn przechodząc z układów dwuskładnikowych takich, jak Fe-B, Fe-C, Ti-Cr do układów trójskładnikowych, np. Fe-Mn-C, Fe-C-B, Ti-Cr-Si, czteroskładnikowych Fe-Mn-C-B, Fe-C-Cr-Si, czy nawet pięcioskładnikowych Fe-Mn-C-B-Si [123, 143]. Opisane w literaturze i przebadane układy dotyczą głównie układów dwuskładnikowych, niewiele zostało przebadanych układów trójskładnikowych, a niemal zupełnie brak opracować układów o większej liczbie składników [28-29]. W praktyce zazwyczaj wykorzystuje się materiały składające się z więcej niż dwóch składników o złożonej budowie i strukturze [21, 90]. Do takich materiałów można zaliczyć stopy eutektyczne Fe-Mn-C-B. Stopy eutektyczne są to mieszaniny co najmniej dwóch składników strukturalnych, czyli czystych metali, związków międzymetalicznych lub roztworów stałych. Mają one stały skład chemiczny i powstają w czasie krzepnięcia roztworu ciekłego o składzie eutektycznym [86]. Stopy te mają niższą temperaturę krzepnięcia niż składniki, które je tworzą.

M. Pashechko do opracowania stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B przyjął następujące układy o charakterze eutektycznym: Fe-C, Fe-B, Fe-Mn-C, Fe-B-C. Podyktowane to było pozytywnym wpływem borków i węglików (a w szczególności Fe, Mn, C i B) na właściwości fizyko-mechaniczne, charakterystyki eksploatacyjne materiałów i warstw powierzchniowych oraz szczególne cechy otrzymywania warstw eutektycznych, a także względami ekonomicznymi [98]. Obszary eutektyczne tworzą się na skutek oddziaływania pierwiastków, takich jak: Fe, Mn, C czy B. Występowanie w strukturze tych stopów, węglików żelaza Fe_3C , manganu Mn_3C i chromu Cr_7C_3 a także borków żelaza Fe_2B , FeB oraz chromu Cr_2B wpływa na poprawę właściwości tribologicznych. Charakteryzują się one wysoką twardością, odpornością na

korozję i zużycie oraz stabilnością termiczną. Ponadto mangan zwiększa plastyczność węglik żelaza poprzez formowanie manganowego węglik żelaza $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{3,6}\text{C}$ i stopu eutektycznego. Stanowi on roztwór stały w połączeniu z żelazem. Także zwiększa dyspersyjność rozmieszczenia węglików układu Fe_3C - Mn_3C i poszerza obszar ich występowania [25, 156]. Tak więc tworzą one fazy dyspersyjne (wzmacniające) w strukturze stopu.

Materiały odporne na zużycie powinny charakteryzować się przede wszystkim wysoką twardością, ale jednocześnie plastycznością. Jest to osiągalne dzięki wytworzeniu różnorodnych materiałów eutektycznych poprzez wprowadzenie (stopowanie) pierwiastków, które zwiększają twardość (np. Si, Cr, Ti) oraz plastyczność (np. Ni, Cu). Uwzględniając powyższe i analizując właściwości składników fazowych, najbardziej efektywny po układzie Fe-B-C jest układ Fe-Mn-C [23]. Pierwiastki układu Fe-Mn-C stwarzają możliwość jego stopowania takimi pierwiastkami jak Ni, Cr, Ni-Cr, Al, Cu, V, Ti, W i innymi. Umożliwia to otrzymywanie materiałów z określonymi właściwościami, czyli daje możliwość wpływu na właściwości wytwarzanych warstw wierzchnich. Dlatego celem jest otrzymywanie i wytwarzanie materiałów i warstw ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B.

Dalszym analizom poddano właśnie układ Fe-B-C i Fe-Mn-C. W wyniku badań mikrostrukturalnych i rentgenostrukturalnych, a także na podstawie analizy termicznej stopów układu Fe-Mn-C-B wyznaczono zawartość pierwiastków w obszarach układów eutektycznych: Fe-Mn-C, Fe-B-C. Przedstawiono to w tabeli 1.2.

Tab. 1.2. Zawartość procentowa (mas.) pierwiastków w obszarach eutektycznych układów Fe-Mn-C, Fe-B-C [55, 143]

Pierwiastek Układ	Skład chemiczny (% mas)			
	Fe	Mn	C	B
Fe-Mn-C	73,3–92,5	3,1–23,8	0,6–6,4	0,6–2,5
Fe-B-C	85,1–92,5	1,6–7,6	2,6–7,0	0,2–3,5

Na podstawie przecięć układów fazowych Fe_2C - Fe_2B -, Fe_2Mn -, Fe_3C - Fe_3B -, Fe_3Mn -, Fe_3C - Fe_3B -, Fe_{12}Mn -, „ Fe_{23}C_6 ”-, „ Fe_{23}B_6 ”-, „ $\text{Fe}_{23}\text{Mn}_6$ ” określono obszary występowania eutektyk w układzie Fe-Mn-C-B. Aby uzyskać stop eutektyczny Fe-Mn-C-B, skład procentowy pierwiastków (% mas.) powinien być jak w tabeli 1.3 [55]. Dodatkowo ustalono obszary obecności stopów podeutektycznych, eutektycznych oraz nadeutektycznych.

Tab. 1.3. Zawartość procentowa (mas.) pierwiastków w stopie eutektycznym Fe-Mn-C-B [55, 143]

Pierwiastek Układ	Skład chemiczny (% mas.)			
	Fe	Mn	C	B
Fe-Mn-C-B	73,3–92,5	1,6–23,8	0,6–7,0	0,2–3,5

Opracowane stopy eutektyczne układu Fe-Mn-C-B powinny być wytwarzane w postaci proszków [55, 143, 147]. Posiadają one tanie i dostępne pierwiastki stopowe w przeciwieństwie do większości proszków produkowanych w Polsce i za granicą, które zawierają w dużych ilościach ok. 30-80 % mas. drogie i deficytowe pierwiastki stopowe takie jak: Ti, Ni, Cr, W, Mo, V, Co i inne [1, 19, 62, 84, 137]. W związku z tym wydaje się celowe poszukiwanie i opracowywanie nowych materiałów proszkowych na podstawie żelaza, opracowywanie podstaw naukowych wytwarzania stopów eutektycznych i materiałów proszkowych, w celu otrzymania warstw wierzchnich o optymalnych właściwościach fizykochemiczno-mechanicznych z dobrymi charakterystykami eksploatacyjnymi. Tabela 1.4 przedstawia odporne na zużycie materiały eutektyczne Fe-Mn-C-B modyfikowane Si, Ni, Cr wytworzone w postaci proszku. Proszki otrzymywano w ten sposób, że ciekły stop metalu (temperatura wylanego stopu metalu wynosiła $1600 \pm 50^\circ\text{C}$) o odpowiednim składzie chemicznym był rozpylany przy pomocy oczyszczonego azotu o zawartości tlenu do 0,001% objętości oraz pary wodnej do 0,01 g/mm³. Następnie proszek chłodzono i przesiewano przez sита o różnej wielkości oczek. Technologia otrzymywania stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B (modyfikowanych Si, Ni i Cr) w postaci proszku metodą rozpylania ciekłego stopu metalu gazem obojętnym została szczegółowo opisana w pracach [55, 143, 147]. Przedstawiono tam również materiały składowe i materiały do przygotowania mieszanin proszkowych, jak również podano ich skład chemiczny i fazowy. Z kolei w pracy [12, 143] została dokonana analiza proszków stosowanych do wytwarzania powłok odpornych na zużycie.

Tab. 1.4. Składniki stopów układu Fe-Mn-C-B w postaci proszku [55]

Oznac. proszku	Układ	Skład chemiczny [% mas.]						
		Fe	Mn	Si	S	P	Ni	Cr
PMI-9	Fe-Mn-C-B-Si ^x	90,6	3,4	2,4	0,005	0,04	-	-
PMI-11	Fe-Mn-C-B-Si-Cr ^x	70,1	11,3	3,19	0,08	0,03	-	10,3
PMI-12		69,4	11,37	2,48	0,09	0,028	-	18,2
PMI-13		72,1	9,82	3,36	0,04	0,022	-	10,0
PMI-43		79,6	4,4	2,6	0,03	0,02	-	9,8
PMI-15	Fe-Mn-C-B-Si-Ni ^x	64,1	8,7	4,1	0,09	0,028	19,58	-
PMI-45		71,3	4,7	3,01	0,08	0,08	10,0	-
PMI-14	Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr ^x	58,16	10,0	4,4	0,01	0,03	11,6	12,0
PMI-44		79	4,0	2,5	0,01	0,03	11,6	11,8

^xC, B – pozostałość

Badacze uważają, że opracowane stopy układu Fe-Mn-C-B mają wiele zalet. Wymieniają tu m.in.: sposobność wytwarzania stopów o różnorodnych właściwościach fizycznych, chemicznych i mechanicznych w zależności od rodzaju pierwiastków stopowych oraz właśnie perspektywę stopowania układu wybranymi pierwiastkami w szerokim zakresie stężenia zawartości, uwzględniając

przy tym aspekt ekonomiczny. Można je stopować takimi pierwiastkami jak: Si, Ni, Cr, Al, Cu, V, Ti, W i innymi. Wykorzystywane są do nanoszenia powłok na robocze części maszyn czy też do odlewania wyrobów. Stosuje się je przede wszystkim w przemyśle jako powłoki roboczych elementów pracujących w warunkach wysokich obciążeń czy braku smarowania. Elementy te to m.in. robocze części zaworów, prowadnice, elementy trące silników spalinowych, elementy robocze maszyn rolniczych, noże do cięcia butelek typu PET, noże do frezowania asfaltu, noże do cięcia opon samochodowych [12, 138, 157].

Stopy eutektyczne Fe-Mn-C-B z reguły są wykorzystywane do wytwarzania powłok odpornych na zużycie metodami spawalniczymi, czyli napawania lub natryskiwania. Stopy te do zastosowań spawalniczych są używane w postaci mieszanek rdzeniowej elektrod i drutów proszkowych albo w postaci proszku metalicznego. Otrzymywaniem powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr na stali węglowej z wykorzystaniem metody napawania plazmowego zajmowali się M. Pashechko oraz T. Gorecki [55, 143, 158]. Zauważyli, że procesy dyfuzji manganu, boru, krzemu i innych pierwiastków stopowych zachodzące w ciekłej fazie miały istotny wpływ na właściwości stopiwa. Zaznaczyli również, że powyższy proces dzieli się na etapy: kontaktowe eutektyczne topienie w układzie metal-ciecz, wytwarzanie fazy ciekłej z układu Fe-Mn-C-B, eutektyczne oddziaływanie w układzie Fe-Mn-C i Fe-B-C, aż wreszcie krystalizacja ciekłego metalu [143]. Okazuje się, że budowa oraz właściwości warstw wierzchnich mogą być regulowane poprzez zawartość i stosunek pierwiastków w proszku przy temperaturze powstawania eutektyki, a także poprzez technologiczne parametry procesu napawania. Cechy charakterystyczne otrzymanych powłok określa ich skład fazowy oraz struktura. Właściwości te (np. odporność na zużycie) można zmienić właśnie poprzez zmianę struktury i składu fazowego [138, 157].

Stopy eutektyczne Fe-Mn-C-B modyfikowane Si, Ni i Cr nanoszone na powłoki różnymi metodami napawania przy użyciu elektrod i drutów proszkowych zostały dość szeroko przebadane, czego przykładem są liczne prace naukowe [23, 30, 53, 55, 105, 138–158]. Badania były ukierunkowane na analizę twardości, mikrotwardości, nanotwardości, struktury, składu chemicznego i fazowego, topografii powierzchni oraz właściwości tribologicznych eksploatacyjnych warstw wierzchnich, segregację atomów oraz struktur wtórnych na powierzchni tarcia. Natomiast nie ma praktycznie żadnych badań dotyczących powłok ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B modyfikowanych Si, Ni, Cr i Cu. Dlatego obiektem badań niniejszej rozprawy doktorskiej są powłoki stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr i Cu.

1.4.3. Wytwarzanie powłok metodami napawania GMA

W ostatnich latach, równolegle z opracowywaniem nowych materiałów, stawia się na rozwój istniejących lub poszukuje się nowych technologii

wytwarzania warstw powierzchniowych zwiększających trwałość i odporność na zużycie par trących. Obecnie bardzo dużym zainteresowaniem cieszą się technologie spawalnicze. Związane to jest z dynamicznym rozwojem urządzeń spawalniczych oraz materiałów dodatkowych (elektrody i druty proszkowe oraz materiały w postaci proszków).

Technologie spawalnicze nakładania warstw wierzchnich, zwane napawaniem i natryskiwaniem cieplnym, są ważnym składnikiem racjonalnej gospodarki remontowej oraz nowoczesnego projektowania części maszyn i urządzeń. Pozwalają na wytwarzanie warstw powierzchniowych o grubości od dziesiątych części milimetra do kilku milimetrów, które wykazują podwyższone właściwości użytkowe. Zwykle uzyskuje się w ten sposób zwiększenie odporności na zużycie ścierne, erozyjne, cieplne lub chemiczne bez konieczności dysponowania odpowiednio dużym elementem z kosztownego materiału [85].

Badania własne, jak również dane literaturowe, wskazują, że istnieje możliwość kilkukrotnego zwiększenia trwałości części maszyn poprzez wytwarzanie odpornych na zużycie powłok metodami napawania [85, 126, 152]. Mogą być wykorzystywane do regeneracji zużytych części maszyn (napawanie regeneracyjne) lub do uszlachetniania nowych wyrobów (napawanie produkcyjne). Napawanie produkcyjne pozwala na poprawę właściwości eksploatacyjnych pokrywanych przedmiotów poprzez nanoszenie powłok o składzie wyraźnie różnym od podłoża. Zastosowanie takich materiałów przy napawaniu regeneracyjnym umożliwia nie tylko przywrócenie stanu pierwotnego, lecz także poprawę właściwości eksploatacyjnych.

Do podstawowych metod napawania wykorzystywanych w przemyśle można zaliczyć napawanie: gazowe, łukowe ręczne elektrodą otuloną, łukiem krytym, elektrozużłowe, łukowe elektrodą nietopliwą w osłonie gazowej (GTA), łukowe elektrodą topliwą w osłonie gazowej (GMA), łukowe drutem proszkowym samoosłonowym (SSA), plazmowe, laserowe, tarciove i wybuchowe [2–3, 85]. Spośród wymienionych metod perspektywiczną jest metoda napawania łukowego elektrodą topliwą w osłonie gazowej (GMA). Nazywana jest również napawaniem MIG/MAG. Charakteryzuje się znacznie większą wydajnością w stosunku do napawania ręcznego elektrodą otuloną, gazowego i GTA. Dodatkową zaletą GMA jest dostępność urządzeń zautomatyzowanych i wysoka jakość napoin. W porównaniu do napawania GTA, plazmowego i łukiem krytym nie wymaga aż tak kosztownych urządzeń i oprzyrządowania oraz wyszkolenia pracowników. Może być prowadzona półautomatycznie, automatycznie lub w sposób zrobotyzowany. Tak więc za wyborem napawania GMA przemawiają względy ekonomiczne i uniwersalność metody. Polega ona na stapianiu materiału dodatkowego i nadtopieniu podłoża przez jarzący się łuk elektryczny między topliwym materiałem dodatkowym a napawanym przedmiotem w osłonie gazu obojętnego (MIG) lub aktywnego (MAG). Rodzaj osłony gazowej istotnie wpływa na skład chemiczny powłoki i jej właściwości. Gazy obojętne stosuje się w przypadku napawania metali nieżelaznych, a aktywne

przy napawaniu stali. Stosowanymi gazami aktywnymi są mieszanki zawierające CO_2 , O_2 , H_2 , N_2 , NO oraz stosowane oddzielnie CO_2 lub N_2 , natomiast obojętnymi hel, argon i ich mieszanki [66]. Napawanie GMA pozwala na nanoszenie powłok na powierzchniach części maszyn i urządzeń, wykonanych ze stali węglowych i stopowych, staliw, żeliw, stopów miedzi, stopów aluminium oraz stopów tytanu. Możliwe jest napawanie powłok o prawie dowolnym składzie chemicznym o grubości w jednym przejściu w zakresie 0,5–10 mm na powierzchniach płaskich i obrotowych.

Materiały dodatkowe, przeznaczone do napawania powłok metodą GMA, wykonywane są w postaci drutów litych o średnicach 0,5–2,4 mm oraz drutów z rdzeniem proszkowym (druty proszkowe) o średnicach 1,2–4,8 mm. Z analizy rynku spawalniczego w Polsce wynika, że w ostatnich latach coraz częściej do napawania wykorzystywane są druty proszkowe posiadające wiele zalet [20]. Zastosowanie drutów proszkowych pozwala na obniżenie kosztów wytwarzania powłok, możliwość uzyskania większej wydajności procesu oraz stosowania szerszego łuku spawalniczego (co wpływa na płytsze przetopienie materiału podłoża) w porównaniu do napawania drutem litym. Umożliwiają wykonywanie powłok o wysokich właściwościach eksploatacyjnych. W ostatnich latach trwają intensywne prace nad opracowywaniem ich nowych gatunków o polepszonych właściwościach. Składają się z „koszulki” (rurki) ze stali niestopowej, wewnątrz której umieszczone są sproszkowane składniki topnikowe i stopowe. Składniki topnikowe to związki krzemu, manganu, chromu, aluminium, tytanu i cyrkonu. Służą jako odtleniacze i pierwiastki wiążące azot. Składniki stopowe to głównie: nikiel, kobalt, molibden, wolfram, wanad, chrom, tytan, mangan, krzem itp. Wpływają one na poprawę wytrzymałości, twardości, odporności na ścieranie, korozji, żaroodporności lub żarowytrzymałości powłok. Na właściwości powłok wpływa również współczynnik wypełnienia drutu proszkowego, który może wynosić nawet do 50% [76] oraz parametry samego procesu napawania.

1.5. Podsumowanie analizy stanu wiedzy

Problematyka związana ze zwiększaniem trwałości elementów maszyn i urządzeń poprzez stosowanie powłok na ich powierzchniach jest istotnym kierunkiem prowadzonych prac naukowych. W ostatnich latach, w opublikowanych pracach dotyczących rozwoju nowoczesnych materiałów i optymalizacji ich właściwości, a w szczególności odporności na zużycie, widoczny jest trend poszukiwania dodatków stopowych do już istniejących stopów w celu poprawy ich właściwości lub też opracowania składów chemicznych nowych materiałów. Szczególną rolę przypisuje się tutaj materiałom, które w procesie tarcia wykazują samoorganizację powierzchni, do których należą powłoki naniesione na powierzchnię metalu. Poszukuje się również nowoczesnych technologii wytwarzania tych powłok. Jedną z nich jest technologia nanoszenia powłok metodą napawania stwarzająca szerokie możliwości kształtowania właściwości warstwy wierzchniej materiałów metalowych. Metodę tą wykorzystuje się do regeneracji zużytych elementów i części maszyn oraz urządzeń. Technologię

napawania stosuje się również prewencyjnie na etapie wytwarzania nowych elementów.

Pomimo upływu niemal czterdziestu lat od zapoczątkowania badań zjawiska samoorganizacji powierzchni tarcia oraz mechanizmu bezzużyciowego tarcia w technice; towarzyszące mu zjawiska i warunki jego występowania nie są jeszcze w pełni zbadane i poznane. W literaturze krajowej w nielicznych pracach podjęto problematykę wyjaśnienia zjawiska samoorganizacji w procesie tarcia. Znane z literatury zagranicznej wyniki prac wskazują, że badania samoorganizacji powierzchni tarcia znajdują się obecnie w początkowym stadium i są intensywnie rozwijane zarówno od strony naukowej poznania zjawisk fizyko-chemiczno-mechanicznych zachodzących w strefie przypowierzchniowej jak również ich praktycznego wykorzystania. Z przeglądu literatury zagranicznej wynika, że niewiele badań dotyczy określenia zmian zjawisk fizyko-chemiczno-mechanicznych zachodzących w warstwie wierzchniej powodujących formowanie struktur wtórnych, selektywne przenoszenie i segregację atomów w procesie tarcia, jak również określania zmian w zależności od zastosowanych materiałów i technologii wytwarzania warstw powierzchniowych. Spowodowane to jest między innymi tym, że wcześniejsze znane i ogólnie przyjęte rozwiązania występujących problemów w zakresie fizyki i inżynierii powierzchni oraz zmian składu fazowego i stężenia pierwiastków, zachodzących w warstwie powierzchniowej, nie miały możliwości uzyskiwać informacji, które można otrzymać obecnie, wykorzystując nowoczesną aparaturę badawczą, pozwalającą na analizę warstwy wierzchniej na głębokości rzędu kilku nanometrów. Związane to jest również z trudnościami eksperymentalnego badania powierzchni kontaktu bezpośrednio w procesie tarcia.

Stosowanie na warstwy wierzchnie powłok z materiałów odpornych na zużycie (wykazujących zjawisko samoorganizacji) powinno odbywać się z uwzględnieniem znajomości podstaw teoretycznych występowania zjawisk fizyko-chemicznych zachodzących na powierzchni w procesie tarcia. Poznanie tych zjawisk ma istotne znaczenie pozwalające na racjonalny dobór materiałów na elementy węzła tarcia prowadzących do poprawy właściwości eksploatacyjnych elementów maszyn. Dlatego też aktualne w zakresie omawianej tematyki jest rozwinięcie metod badań pozwalających na analizę warunków formowania EWW na powierzchni metalu podczas tarcia w warunkach występowania zjawiska samoorganizacji. Rozwinięcie metod badań prowadzono w kierunku umożliwiającym określenie i analizę właściwości tribologicznych, mikrotwardości, nanotwardości, struktury, topografii powierzchni tarcia oraz składu fazowego i chemicznego EWW.

Przeprowadzenie badań w podanym zakresie i uzyskane wyniki umożliwiają uzupełnienie i pogłębienie wiedzy w obszarze zjawisk fizyko-chemicznych zachodzących na powierzchni tarcia powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu. Jednocześnie pozwalają na ocenę możliwości ich praktycznego zastosowania. Otrzymane wyniki badań umożliwiają uzyskanie szerszego obrazu właściwości użytkowych powłok otrzymanych w wyniku napawania wieloskładnikowym stopem eutektycznym.

2. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY

Cel naukowo-badawczy

Określenie wpływu czynników fizykochemicznych procesu tarcia na występowanie zjawiska samoorganizacji powierzchni powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu oraz wpływu tego zjawiska na trwałość węzłów tarcia.

Cel użytkowy

Zwiększenie trwałości węzłów tarcia poprzez opracowanie i dobór składu chemicznego drutów proszkowych o stopiwie eutektycznym Fe-Mn-C-B modyfikowanym Si, Ni, Cr, Cu zapewniających otrzymanie powłok odpornych na zużycie metodą napawania.

Teza badawcza

Zrealizowanie zaplanowanego celu naukowo-badawczego i użytkowego powinno potwierdzić tezę badawczą, którą sformułowano następująco:

Możliwym jest, że w procesie tarcia powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu ze stali C45 zachodzi samoorganizacja powierzchni, co zwiększa trwałość współpracujących elementów maszyn.

Zakres pracy

Dla zrealizowania celów pracy oraz udowodnienia i zweryfikowania postawionej tezy przeprowadzono analizę studialną literatury krajowej i zagranicznej oraz kompleksowe badania doświadczalne. Zakres pracy obejmuje:

- analizę literatury związanej z zagadnieniami tribologicznymi obejmującymi problematykę procesu tarcia i zużycia oraz zjawiska samoorganizacji powierzchni węzłów tarcia, jak również z tematyką z zakresu inżynierii materiałowej, inżynierii powierzchni oraz spawalnictwa obejmującą kształtowanie technologicznej i eksploatacyjnej warstwy wierzchniej,
- opracowanie składu chemicznego proszków o stopiwie eutektycznym Fe-Mn-C-B modyfikowanym Si, Ni, Cr, Cu do produkcji drutów, do procesu napawania,
- wykonanie drutów proszkowych,
- napawanie powłok na podłożu stalowym metodą GMA drutami proszkowymi o dobranym składzie chemicznym,
- przygotowanie próbek z naniesionymi powłokami oraz przeciwpróbek ze stali C45 do badań tribologicznych,

- przeprowadzenie pomiarów twardości i chropowatości powierzchni powłok po napawaniu i obróbce skrawaniem oraz przeciwpróbek po obróbce cieplnej,
- wykonanie mikroanalizy pierwiastków materiału powłok i przeciwpróbek oraz ich powierzchni przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego z mikroanalizatorem EDS i rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej,
- przeprowadzenie jakościowej identyfikacji faz technologicznej warstwy wierzchniej powłok i przeciwpróbek metodą dyfrakcji rentgenowskiej,
- wykonanie badań tribologicznych,
- przeprowadzenie badań materiału powłok i przeciwpróbek oraz ich powierzchni po badaniach tribologicznych umożliwiających określenie wpływu czynników fizykochemicznych na występowanie zjawiska samoorganizacji, a w szczególności:
 - przeprowadzenie obserwacji metalograficznych,
 - wykonanie pomiarów chropowatości,
 - przeprowadzenie badań morfologicznych powierzchni tarcia,
 - wykonanie pomiarów twardości w skali mikro i nano,
 - wykonanie mikroanalizy pierwiastków występujących na powierzchni i w eksploatacyjnej warstwie wierzchniej przy wykorzystaniu rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej oraz skaningowego mikroskopu elektronowego z mikroanalizatorem EDS,
 - wykonanie jakościowej identyfikacji faz eksploatacyjnej warstwy wierzchniej metodą dyfrakcji rentgenowskiej,
 - wykonanie mikroanalizy pierwiastków oraz określenie charakteru ich wiązań i prawdopodobnych struktur chemicznych występujących na powierzchni i w eksploatacyjnej warstwie wierzchniej z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów,
- poszukiwanie możliwości zastosowania powłok napawanych ze stopów eutektycznych na powierzchniach nowokonstruowanych lub regenerowanych elementów maszyn współpracujących tarciowo.

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki stanowią teoretyczne i praktyczne podstawy uruchomienia procesu produkcyjnego nowego gatunku drutów proszkowych o stopiwie eutektycznym Fe-Mn-C-B modyfikowanym Si, Ni, Cr, Cu. Wyniki badań w zakresie wytwarzania drutów proszkowych o podwyższonej odporności na zużycie planuje się wdrożyć w firmie Wolco sp. z o.o. zajmującej się produkcją materiałów spawalniczych m.in. materiałów do napawania. List intencyjny firmowany przez prezesa dr inż. Kazimierza Wolskiego jest potwierdzeniem planowanego wdrożenia do produkcji nowego gatunku drutu proszkowego o stopiwie eutektycznym do napawania powłok o wysokiej odporności na zużycie. Stop eutektyczny został zgłoszony do Urzędu Patentowego co potwierdza [załącznik].

3. OBIEKT I METODY BADAŃ

3.1. Obiekt badań

Wyboru obiektu badań dokonano na podstawie przeprowadzonej analizy stanu wiedzy z zakresu budowy i eksploatacji maszyn, tribologii oraz inżynierii powierzchni. Obiektem badań doświadczalnych były powłoki nanoszone metodą napawania łukowego z wykorzystaniem opracowanych drutów proszkowych o stopiwie eutektycznym Fe-Mn-C-B modyfikowanym Si, Ni, Cr, Cu.

Opracowanie składu chemicznego mieszanki proszkowej drutów i wybór metody nanoszenia powłok oparto o wyniki badań własnych [7, 8] oraz analizę studialną literatury krajowej i zagranicznej [23, 30, 53, 55, 105, 138-158]. Na podstawie tych danych wykonano druty proszkowe z dobranego składu chemicznego oraz przeprowadzono próby napawania w Naukowo-Produkcyjnym Centrum „EPSILON LTD” Sp. z o.o., Iwano-Frankowsk, Ukraina. Druty proszkowe o średnicy 2,4 mm i współczynniku wypełnienia wynoszącym 33% posiadały zróżnicowany skład chemiczny odpowiadający mieszankom proszkowym 2, 3, 4, 5 przedstawionym w tabeli 3.1.

Tab. 3.1. Skład chemiczny drutów odpowiadający mieszance proszkowej

Oznaczenie mieszanki proszkowej	Skład chemiczny mieszanki proszkowej, % mas.							
	Fe	Mn	C	B	Si	Ni	Cr	Cu
2	reszta	8,70	2,80	2,70	3,40	8,65	15,61	2,50
3		12,00	0,50	3,30	2,40	11,63	11,96	10,00
4		3,42	1,20	1,94	3,08	18,60	7,38	7,60
5		6,61	1,45	2,45	2,11	7,45	4,90	4,91

Wykonanymi drutami proszkowymi o stopiwie eutektycznym Fe-Mn-C-B modyfikowanym Si, Ni, Cr, Cu nanoszono powłoki na powierzchnie czołowe trzpieni ze stali C45 o średnicy 12 mm i długości 22 mm metodą napawania łukowego GMA (MAG osłona CO₂) z wykorzystaniem drutów proszkowych. Skład chemiczny stali podłoża podano w tabeli 3.2. Do napawania wykorzystano stanowisko firmy Kemppi. Proces napawania prowadzono bez podgrzewania wstępnego podłoża stalowego w dwóch przejściach formując powłokę. Proces napawania przeprowadzono stosując prąd napawania wynoszący 270 A i napięcie napawania – 30 V. Trzpień z naniesioną powłoką poddano obróbce skrawaniem uzyskując próbki walcowe o średnicy 7 mm i wysokości 24 mm. Grubość powłok po obróbce skrawaniem wynosiła 2–3 mm.

Napawane drutami proszkowymi powłoki oznaczono N2, N3, N4 i N5. Powłoki nie wykazywały pęknięć i pęcherzy oraz charakteryzowały się jednorodną strukturą. Uzyskane powłoki poddano obszernym badaniom wykorzystując metody badawcze przedstawione i omówione w rozdziale 3.2.

Do badań przygotowano również przeciwpróbki w postaci krążka o wymiarach $\phi 50 \times 7$ mm, które tworzyły skojarzenie z trzpieniem w badaniach tribologicznych. Przeciwpróbki wykonano ze stali C45 o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 3.2 i poddano je obróbce cieplnej. Przeciwpróbki współpracujące z próbkami o napawanych powłokach N2, N3, N4, N5 oznaczono odpowiednio przez P2, P3, P4, P5.

3.2. Metodyka badawcza

Do zrealizowania celu naukowo-badawczego i użytecznego pracy oraz zweryfikowania postawionej tezy przeprowadzono kompleksowe badania doświadczalne wykorzystując następujące metody i techniki badawcze realizowane przy użyciu nowoczesnej aparatury badawczej:

- badania tribologiczne powłok otrzymanych z wieloskładnikowego stopu eutektycznego oraz przeciwpróbek ze stali niestopowej przy użyciu zmodernizowanego tribotestera typu Amsler;
- pomiary twardości, mikrotwardości, nanotwardości i modułu Younga stosując twardościomierz Rockwella, Vickersa, mikrotwardościomierz Zwick 3212002/00 i FUTURE-TECH FM-700 oraz nanotwardościomierz NanoHardness Tester firmy CSEM Instruments;
- badania chropowatości powierzchni powłok i przeciwpróbek oraz mikrostruktury powierzchni tarcia wykorzystując profilografometr Surtronic 3+ i mikroskop metalograficzny Nikon Eclipse MA 200 oraz wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy Quanta 3D FEG/EDAX TSL;
- badania metalograficzne napawanych powłok przy użyciu mikroskopu metalograficznego Olympus GX71 firmy Japan;
- badania stanu fazowego i składu chemicznego technologicznej i eksploatacyjnej warstwy wierzchniej powłok ze stopu eutektycznego oraz przeciwpróbek przy wykorzystaniu:
 - fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z użyciem spektrometru rentgenowskiego XRF firmy Fischer Fischerscope XDV-SDD,
 - skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM/EDS) z wykorzystaniem wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego z mikroanalizatorem z dyspersją energii Quanta 3D FEG/EDAX TSL oraz skaningowego mikroskopu elektronowego SUPRA 35 firmy ZEISS wyposażonego w system do mikroanalizy składu chemicznego EDS,

- dyfrakcji rentgenowskiej stosując wysokorozdzielczy dyfraktometr rentgenowski Empyrean firmy Panalytical,
- rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej przy użyciu wielokomorowego systemu analitycznego UHV firmy Prevac.

Wyniki badań tribologicznych, twardości i chropowatości powierzchni poddano opracowaniu statystycznemu.

3.2.1. Badania podstawowe

Próbki z naniesionymi powłokami ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu a także przeciwpróbki w postaci tarcz poddano badaniom podstawowym w zakresie pomiaru twardości przed badaniami tribologicznymi, chropowatości powierzchni przed i po tarcu oraz badania tribologiczne.

3.2.1.1. Pomiary twardości

Pomiary twardości powłok i przeciwpróbek przeprowadzono przed badaniami tribologicznymi. Badania wykonano przy użyciu twardościomierza Rockwella i Vickersa. Pomiary twardości metodą Vickersa przeprowadzono na powierzchni powłok a metodą Rockwella w skali C na powierzchni przeciwpróbek. Przy metodzie Rockwella stosowano całkowite obciążenie wgłębnika – 1471 N a przy Vickersa – 9,8 N. Próby powtarzano 5 razy, dla każdej próbki i przeciwpróbki. Następnie liczono średnią z prób oraz odchylenie standardowe. Podczas badań uwzględniono normy [167–168].

3.2.1.2. Badania tribologiczne

Opierając się na założeniach pracy, przeprowadzono badania tribologiczne. Miały one na celu ocenę właściwości tribologicznych materiałów węzła tarcia.

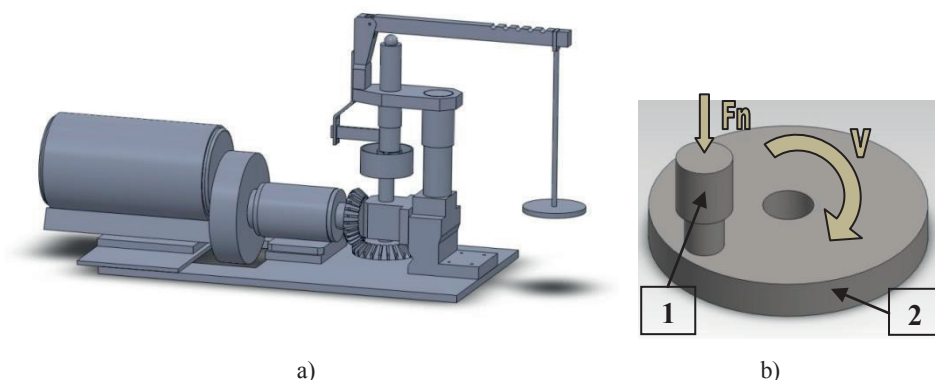
Badania tribologiczne prowadzi się w warunkach laboratoryjnych lub eksploatacyjnych. W niniejszej rozprawie doktorskiej przeprowadzono badania laboratoryjne. Badania te wykonano na testerze pozwalającym na ocenę właściwości tribologicznych materiałów używanych do produkcji elementów maszyn i urządzeń stanowiących węzeł tarcia. Na podstawie wyników tych badań można przewidywać zachowanie się współpracujących części w rzeczywistych warunkach eksploatacji maszyn oraz przeprowadzić szczegółową analizę zjawisk tarcia i zużycia. Najczęściej w badaniach laboratoryjnych modeluje się rzeczywiste warunki pracy skojarzenia tarcowego, tj. geometrię styku, kinematykę i dynamikę obciążenia, naciski jednostkowe, prędkość ruchu, smarowanie itp.

Badania tribologiczne przeprowadzono dla powłok napawanych drutami proszkowymi o czterech różnych składach chemicznych wykorzystując zmodyfikowany tribotester typu Amsler (rys. 3.1 a) pozwalający na określenie odporności na zużycie i współczynnika tarcia materiału przy współpracy

ślizgowej, w zależności od nacisków powierzchniowych, prędkości poślizgu, obecności i rodzaju środka smarnego [162–163].

Badania tribologiczne przeprowadzono na próbkach w postaci trzpienia walcowego z powłoką napawaną drutami proszkowymi o zróżnicowanym stężeniu pierwiastków stopiwa eutektycznego Fe-Mn-C-B oraz pierwiastków modyfikujących Si Ni, Cr, Cu współpracujące z przeciwpróbką w postaci tarczy. Badania obejmowały określenie zużycia masowego powłoki napawanej i przeciwpróbki, a także współczynnika tarcia materiału przy współpracy ślizgowej. Testy zrealizowano przy naciskach 3, 7, 10, 20 MPa, ze stałą prędkością poślizgu wynoszącą 0,4 m/s i drogą tarcia 8760 m stosując smarowanie olejem glicerynowym i smarem wazelinowym. Badania prowadzono w temperaturze 20 ± 1 .

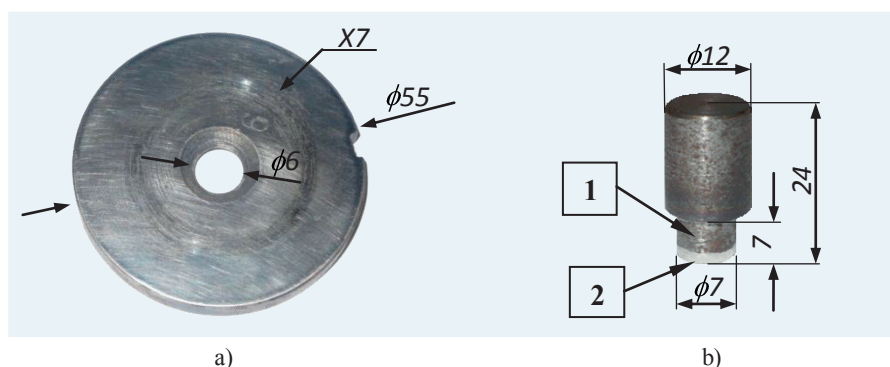
Schemat węzła tarcia, przedstawiony na rys. 3.1 b, składa się z nieruchomego trzpienia z naniesioną powłoką (próbki – rys. 3.2 b) dociskanego siłą F_n do obracającej się zadaną prędkością tarczy – przeciwpróbki (rys. 3.2a). Węzeł tarcia umieszczono w komorze, co umożliwiło prowadzenie badań w warunkach smarowania granicznego. W dalszej części pracy poprzez smarowanie należy rozumieć smarowanie graniczne. Badane pary kinematyczne smarowano powierzchniowo-aktywnym środkiem smarnym (olej glicerynowy). Porównawcze badania tribologiczne przeprowadzono w powierzchniowo-nieaktywnym ośrodku smarnym (smar wazelinowy). Właściwości zastosowanych środków smarnych przedstawiono w tabeli 3.3.



Rys. 3.1. Widok zmodernizowanej maszyny Amslera do badań tribologicznych (a), skojarzenie badawcze (b); 1 – trzpień – próbka z naniesioną powłoką, 2 – przeciwpróbka – tarcza

Tab. 3.2. Skład chemiczny stali C45

Pierwiastek	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
zawartość, % mas	0,42÷0,5	0,5÷0,8	0,1÷0,4	max 0,04	max 0,04	max 0,3	max 0,1	max 0,3	max 0,3	max 0,5



Rys. 3.2. Widok przeciwpróbki (a) i próbki (b): 1 – rdzeń, 2 – powłoka ze stopu eutektycznego

Dla wszystkich par trących przeprowadzono wstępne docieranie (nieuwzględniane w wynikach) do czasu uzyskania 70% powierzchni styku pomiędzy próbką a przeciwpróbką. Podczas badań tribologicznych mierzono wartość siły tarcia pomiędzy powłoką ze stopu eutektycznego a stalową przeciwpróbką, współczynnik tarcia, temperaturę oraz zużycie elementów węzła tarcia. Zużycie próbki i przeciwpróbki określano metodą wagową, dokonując co określony czas (po 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 i 360 minutach) pomiarów masy za pomocą elektronicznej wagi analitycznej. Do ważenia przeciwpróbek stosowano wagę AD500 o zakresie udźwigu do 500 g i dokładności $\pm 0,001$ g natomiast do ważenia próbek wagę WPS 110/C/1 o zakresie udźwigu do 110 g i dokładności $\pm 0,0001$ g. Przed ważeniem próbkę i przeciwpróbkę przemywano w benzynie ekstrakcyjnej i suszono. Wynik ważenia stanowił średnią z pięciu pomiarów. Na podstawie masy próbki i przeciwpróbki obliczono zużycie masowe Z_m według wzoru:

$$Z_m = m_1 - m_2 \quad (3.1)$$

gdzie:

m_1 – masa próbki lub przeciwpróbki przed próbą tarcia, m_2 – masa próbki lub przeciwpróbki po próbie tarcia.

Tab. 3.3. Właściwości fizykochemiczne oleju glicerynowego i smaru wazelinowego

Postać fizyczna	Barwa	pH	Temp. topnienia [°C]	Temp. wrzenia [°C]	Temp. samozapł. [°C]	Temp. zapłonu [°C]	Lepkość dynam. [mPa·s]	Gęstość [g/cm ³]
Olej glicerynowy								
ciecz	bezbarwna	5	-10°	130	429	177	~150	1,20–1,23
Smar wazelinowy								
ciało stałe	biała	–	56	–	–	220	–	0,882

Wyniki badań tribologicznych stanowiły średnie arytmetyczne z co najmniej trzech prób badawczych, w których pomiary obarczone „błędem grubym” eliminowano za pomocą testu Q-Dixona przyjmując poziom ufności wynoszący 95%.

Podczas realizacji badań rejestrowano siłę tarcia mierzoną w sposób ciągły metodą tensometryczną w układzie pełnego mostka tensometrycznego. Pomiar siły tarcia pozwolił na wyznaczenie współczynnika tarcia.

Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów wyznaczono charakterystyki tribologiczne par ciernych obejmujące zależność zmiany zużycia masowego próbek (Z_m) w funkcji czasu tarcia oraz współczynnika tarcia.

3.2.1.3. Pomiary chropowatości powierzchni

Pomiary chropowatości powierzchni par ciernych przeprowadzono przed i po badaniach tribologicznych zgodnie z normą [165]. Pomiaru dokonano za pomocą profilometru igłowego Surtronic 3+ firmy Talyor Hobson wyposażonego w igłę diamentową. Wyniki pomiarów rejestrowano przy wykorzystaniu komputera, którego oprogramowanie umożliwiało wykonywanie profilogramów i krzywych udziału materiałowego badanych powierzchni. Pomiary chropowatości przeprowadzono prostopadłe do kierunku śladów obróbki skrawaniem i drogi tarcia na odcinku o długości 4 mm z dokładnością $\pm 0,02 \mu\text{m}$. Chropowatość powierzchni parametru określano wielkością średniego arytmetycznego odchylenia profilu od linii średniej R_a . Próbę powtarzano 5 razy dla każdej próbki. Następnie licząco średnią z prób oraz odchylenie standardowe.

3.2.2. Badania samoorganizacji powierzchni tarcia

Zakres badań samoorganizacji powierzchni tarcia obejmował badania strukturalne i składu chemicznego powłok, pomiary mikrotwardości, badania nanotwardości i modułu Younga, obserwacje mikroskopowe powierzchni tarcia, rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną, skaningową mikroskopię elektronową, dyfrakcje rentgenowską oraz rentgenowską spektroskopię fotoelektronów.

3.2.2.1. Badania struktury i składu chemicznego powłok

Badania metalograficzne powłok napawanych oraz materiału podłoża zrealizowano przed badaniami tribologicznymi przy użyciu mikroskopu świetlnego GX71 firmy Olympus stosując powiększenia do 1000x. Obserwacje przeprowadzono na zglądach wzdłużnych inkludowanych w chemoutwardzalnej żywicy (Durakryl) szlifowanych i polerowanych mechanicznie. Do szlifowania zglądów wykorzystano papier o ziarnistości: 240, 400, 600, 800, 1000, 1500 i 2000. Polerowanie zrealizowano na tarczach filcowych przy użyciu wodnej zawiesiny tlenku aluminium. Dla ujawnienia struktury zglądy trawiono 5%

roztworem kwasu azotowego HNO_3 w alkoholu etylowym $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [160]. Badania składu chemicznego przeprowadzono przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego SUPRA 35 firmy ZEISS wyposażonego w system do mikroanalizy składu chemicznego EDS. Przy użyciu tego systemu określono skład chemiczny w wybranych punktach i obszarach powłoki oraz materiału podłoża.

3.2.2.2. Pomiary mikrotwardości

Pomiary mikrotwardości próbek przed i po badaniach tribologicznych wykonano metodą Vickersa, z użyciem mikrotwardościomierza typu Zwick 3212002/00 oraz FUTURE-TECH FM-700, zgodnie z normą [166–167].

Pomiar mikrotwardości mikrotwardościomierzem Zwick 3212002/00 przeprowadzono na wzdlużnych zglądach metalograficznych próbek przed badaniami tribologicznymi. Mikrotwardość mierzono od powierzchni powłoki przez całą jej grubość w głąb materiału rodzimego. Pomiary przeprowadzono przy obciążeniu 200 g co 0,1 mm. Mikrotwardościomierz FUTURE-TECH FM-700 wykorzystano do pomiaru mikrotwardości na grubości powłok przed i po tarcu. Badania również przeprowadzono na zglądach metalograficznych wykonanych na przekroju wzdlużnym próbki stosując obciążenie wynoszące 500 g. Pomiar twardości wykonano co 20 μm .

3.2.2.3. Badania nanotwardości i modułu Younga

Pomiary nanotwardości oraz współczynnika sprężystości wzdlużnej (modułu Younga) wykonano za pomocą urządzenia Nano-Hardness Tester firmy CSEM Instruments wyposażonego we wgłębnik Berkovich'a, mikroskop optyczny oraz zmotoryzowany stolik w osiach X i Y. Urządzenie umożliwiało wyznaczanie nanotwardości oraz współczynnika sprężystości wzdlużnej cienkich warstw i powłok oraz materiałów o drobnokrystalicznej strukturze na podstawie analizy przebiegu zmian siły obciążenia w funkcji przemieszczenia wgłębnika. Pozwalało na wykonywanie pomiarów pojedynczych lub cyklicznych z możliwością zmiany obciążenia od 0,05 mN do 500 mN.

Nanotwardość i moduł Younga badanych próbek mierzono na powierzchni powłok przed i po próbach tarcia. Pomiar polegał na wgłębianiu diamentowej piramidy o kącie rozwarcia 65° (wgłębnik Berkovich) w powierzchnię próbek z jednoczesnym pomiarem siły i głębokości penetracji. Prędkość narastania siły obciążającej wgłębnik oraz jej maksymalną wartość ustalano przed rozpoczęciem testu. Wgłębnik po uzyskaniu maksymalnej wartości siły, pozostawał pod obciążeniem przez określony czas, a następnie wartość siły była zmniejszana z ustaloną prędkością do całkowitego wyjścia wgłębnika ponad powierzchnię próbki. Wartość siły obciążającej i głębokość penetracji ostrza wgłębnika rejestrowano w sposób ciągły w czasie cyklu obciążanie-odciążanie. Dla każdego cyklu obciążenie-odciążenie kreślono wykres obciążenia wgłębnika w funkcji jego przemieszczenia (głębokości penetracji). Badania przeprowadzono stosując:

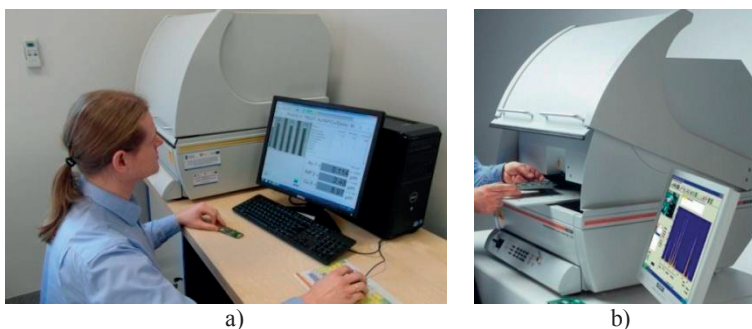
obciążenie liniowe, maksymalne obciążenie 200 mN, prędkość obciążenia i odciążenia 400 mN/min oraz przerwę 10 s pomiędzy kolejnymi cyklami obciążenie i odciążenie.

3.2.2.4. Obserwacje mikroskopowe powierzchni tarcia

Powierzchnie tarcia powłok ze stopu eutektycznego i przeciwpróbek po badaniach tribologicznych poddano obserwacjom mikroskopowym. Badania przeprowadzono w celu określenia zmian mikrostruktury powierzchni tarcia. Obserwacje wykonano przy użyciu mikroskopu świetlnego Nikon Eclipse MA 200. Pozwalającego na obserwacje w świetle spolaryzowanym, w polu jasnym i ciemnym, w kontraście interferencyjnym Nomarskiego – DIC. Dodatkowo umożliwia badania w świetle przechodzącym, fluorescencyjnym oraz w zakresie mikroskopii konfokalnej. Obserwacje powierzchni po próbach tarcia realizowano przy powiększeniu od x50 do x1000. Dokumentacje badań rejestrowano w postaci cyfrowej wykorzystując program NIS-Elements.

3.2.2.5. Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna

Badania rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej przeprowadzono na powierzchni powłok ze stopu eutektycznego i przeciwpróbek zarówno przed jak i po wykonaniu badań tribologicznych. Badania te pozwoliły na analizę zmiany składu chemicznego powierzchni przed i po tarcu. Do badań wykorzystano spektrometr rentgenowski XRF firmy Fischer Fischerscope XDV-SDD (rys. 3.3). Źródłem wzbudzenia była lampa rentgenowska z anodą wolframową, której maksymalne napięcie wynosiło 50 kV. Do badań wykorzystano kolimatory o średnicach 1 i 3 mm. Pomiary wykonano przy różnych filtrach pierwotnych promieniowania. Zastosowano filtry wykonane z aluminium i tytanu. Dzięki detektorowi SDD możliwy był pomiar przy bardzo intensywnym sygnale >100 keps bez strat na rozdzielczości energetycznej.



Rys. 3.3. Widok rentgenowskiego spektrometru XRF firmy Fischer Fischerscope XDV-SDD (a) i układu pomiarowego (b)

3.2.2.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa

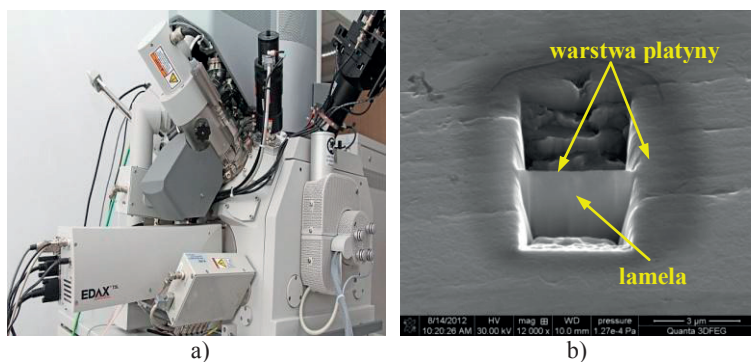
Skaningowa mikroskopia elektronowa, dzięki dużej rozdzielczości przestrzennej, znajduje szerokie zastosowanie do obserwacji morfologii powierzchni tarcia. W niniejszej pracy wykorzystano ją do obserwacji powierzchni tarcia powłok ze stopu eutektycznego i powierzchni przeciwpróbek. Zastosowano ją również do jakościowej i ilościowej identyfikacji składu chemicznego (powierzchniowego i głębokościowego) wymienionych materiałów.

Skaningowa mikroskopia elektronowa została przeprowadzona w analitycznym laboratorium Wydziału Chemii UMCS. W badaniach wykorzystano wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy typu Quanta 3D FEG firmy FEI (rys. 3.4 a) wyposażony w:

- spektrometr energodispersyjny EDS firmy EDAX TSL z detektorem SDD (Silicon Drift Detektor),
- dwie kolumny SEM/FIB: elektronową oraz jonową z działem FIB emitującym wiązkę jonów galu (kolumnę elektronową wykorzystywano w technice skanowania SEM natomiast FIB do wycinania cienkiej folii tzw. lameli).

Badania SEM zostały wykonane w warunkach wysokiej próżni (ciśnienie $<6 \cdot 10^{-4}$ Pa) przy wykorzystaniu detektora elektronów wtórnych ET SED (Everhardt-Thornley Secondary Electron Detector). Dla wysokiej próżni zdolność rozdzielcza mikroskopu przy napięciu przyspieszającym 30 kV wynosiła 1,2 nm. Zastosowanie spektrometru energodispersyjnego EDS umożliwiło jakościową i ilościową identyfikację pierwiastków. Pozwoliło to na wykonanie map składu chemicznego z nanometryczną rozdzielczością i detekcję pierwiastków o liczbie atomowej $Z \geq 5$ (od boru wzwyż).

Badania przeprowadzono dla próbek o wymiarach $\phi 7 \times 4$ mm i przeciwpróbek o wymiarach $8 \times 8 \times 7$ mm przed i po badaniach tribologicznych. Wykonano analizę powierzchniową i głębokościową. Na powierzchni próbek i przeciwpróbek przeprowadzono analizę punktową oraz powierzchniową rozmieszczenia pierwiastków w mikroobszarach, natomiast w przypadku analizy głębokościowej – punktową i liniową. Głębokościowa analiza składu chemicznego została przeprowadzona na cienkiej folii, tzw. lameli. Przygotowanie polegało na wycięciu jej z powierzchni cienkiej płytki o wymiarach 2×5 μm i grubości $0,3$ μm (rys. 3.4b). Przed cięciem powierzchnie zabezpieczono przed bombardowaniem jonami galu przez napylenie warstwy platyny. Do wycinania i ścieniania lameli, jak wspomniano w podrozdziale 1.3, wykorzystano wysokoprądową kolumnę jonową FIB. Następnie, po otrzymaniu cienkiej folii o odpowiednich wymiarach, ustawiono lamelę pod kątem 60° . Na jej powierzchni bocznej prowadzono liniową oraz punktową ilościową analizę pierwiastków chemicznych.



Rys. 3.4. Widok stanowiska Quanta 3D FEG (a) i wyciętej lameli (b)

3.2.2.7. Badania rentgenograficzne

Badania rentgenograficzne przeprowadzono w analitycznym laboratorium Wydziału Chemii UMCS. Do rentgenowskiej analizy jakościowej wykorzystano wysokorozdzielczy dyfraktometr rentgenowski Empyrean firmy Panalytical (rys. 3.5). Badania wykonano w symetrycznej geometrii odbicia (Bragg-Brentano), w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu atmosferycznym. W geometrii tej wykorzystuje się wiązkę rozbieżną, ponieważ jest to technika ogniskująca, a źródło promieniowania i detektor znajdują się na obwodzie okręgu ogniskowania, w centrum którego występuje płaska próbka [83].

Badaniom poddano próbki o wymiarach $\phi 7$ mm i wysokości 4 mm z powłoką napawaną oraz przeciwpróbki o wymiarach 8x8x7 mm. Próbki i przeciwpróbki czyszczono w acetonie przed badaniami rentgenograficznymi.



Rys. 3.5. Widok wysokorozdzielczego dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean (a) i układu pomiarowego (b)

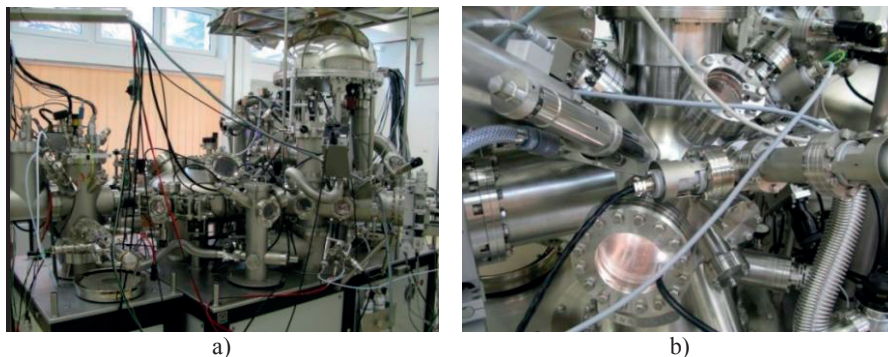
Źródłem promieniowania była lampa rentgenowska z anodą miedzianą o mocy 3 kW. Promieniowanie anody było filtrowane niklem eliminującym promieniowanie K_{β} . Badania prowadzono w monochromatycznym wypromieniowaniu. Rejestrację

dokonano metodą krokowego skanowania w zakresie kątów $2\theta=5-110^\circ$. Krok skanowania wynosił $0,05^\circ$ a czas ekspozycji w punkcie 3–5 s.

Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów przeprowadzono jakościową analizę fazową warstw wierzchnich powłok i przeciwpróbek, w oparciu o bazę danych dyfrakcyjnych PDF (Powder Diffraction File) opracowaną i wydaną przez ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Identyfikacja polegała na dopasowaniu otrzymanego obrazu dyfrakcyjnego na podstawie pozycji kątowej pików i ich intensywności do danych zawartych w bazach danych dyfrakcyjnych. Przy opracowywaniu wyników pomiarów wykorzystano oprogramowanie komputerowe.

3.2.2.8. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

Wykorzystanie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów pozwoliło na analizę składu chemicznego warstwy wierzchniej. Umożliwiło jakościową i ilościową identyfikację pierwiastków oraz określenie charakteru ich wiązań i prawdopodobnych struktur chemicznych. Analiza warstwy wierzchniej za pomocą metody XPS została przeprowadzona w analitycznym laboratorium Wydziału Chemii UMCS z wykorzystaniem wielokomorowego systemu analitycznego UHV firmy Prevac (rys. 3.6). System ten pozwala na badanie właściwości powierzchni litych, jak i proszkowych ciał stałych w szerokim zakresie temperatur i ciśnienia różnymi technikami spektroskopii elektronowej w tym spektroskopii fotoelektronów (XPS). Zaletą systemu jest możliwość analizowania różnymi technikami tej samej próbki bez konieczności wyjmowania jej z systemu analitycznego UHV.



Rys. 3.6. Widok systemu UHV (a) i komory analiz spektroskopowych (b)

Badaniom zostały poddane powierzchnie powłok ze stopu eutektycznego o wymiarach $\phi 7 \times 4$ mm. W badaniach XPS źródłem promieniowania była lampa rentgenowska o następujących parametrach:

- anoda Al, linia $K\alpha$: 1486,6 eV z monochromatorem,
- napięcie – 15 kV, prąd żarzenia – 30 mA, moc – 360 W.

Ciśnienie wewnątrz komory spektrometru (rys. 3.6 b) podczas pomiaru wynosiło $\sim 5 \times 10^{-9}$ mbar. Do zbierania wybitych elektronów wykorzystano analizator energii elektronów Scienta R4000. Podczas badań przeprowadzono analizę powierzchniową i głębokościową (za każdym razem analizowano obszar ok. 2×5 mm). Dokonano analizy na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm od powierzchni. Kolejne warstwy usuwano metodą trawienia jonami argonu Ar^+ o energii 2 kV. Podczas trawienia ciśnienie w komorze wynosiło $\sim 5 \times 10^{-6}$ mbar. Grubość usuwanej warstwy wyznaczano z zależności opisującej prędkość trawienia a mianowicie:

$$\frac{z}{t} = \frac{M}{r N_A e} \times S j_p \quad (3.2)$$

gdzie:

z – grubość usuwanej warstwy, z/t – prędkość rozpylania (trawienia), M – masa cząsteczkowa, r – gęstość materiału, N_A – liczba Avogadro, e – ładunek elektronu, S – wydajność rozpylania, j_p – gęstość prądu jonów.

Podczas analizy powierzchniowej i głębokościowej rejestrowano dwa rodzaje widm fotoelektronów wybranych pierwiastków: widma przeglądowe i szczegółowe. Widma rejestrowane na każdej głębokości posłużyły do określenia zmian udziału poszczególnych pierwiastków w głąb materiału (tzw. profile wgłębne).

Skład chemiczny został ustalony na podstawie identyfikacji linii spektralnych charakterystycznych dla danego pierwiastka. Określenie charakteru wiązań chemicznych pierwiastków oraz procentowy ich udział w próbce wykonano przy użyciu programu CasaXPS [31, 185, 194]. Identyfikacje stanów chemicznych, na podstawie uzyskanych widm XPS, analizowanych pierwiastków przeprowadzono w oparciu o dane pochodzące z baz danych [182–184] oraz publikacje naukowe.

3.2.3. Statystyczna ocena wyników badań

Wyniki badań poddano opracowaniu statystycznemu. Obliczono charakterystyczne wielkości, tj. miarę położenia (średnią arytmetyczną) oraz rozproszenia (odchylenie standardowe). Do obliczeń wykorzystano wyniki, wolne od „błędów grubych”. Statystyczną ocenę zastosowano do wyników badań tribologicznych, twardości, mikrotwardości i chropowatości powierzchni.

Otrzymane wyniki badań oceniano testem Q-Dixona. Pozwala on wykryć wynik obciążony „błędem grubym”. Stosuje się go dla zbioru liczebności 3–10. Przed przeprowadzeniem testu wyniki szeregowano w porządku wzrastających wartości ($x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n$), ponieważ „błędem grubym” może być obciążona największa (x_n) lub najmniejsza (x_1) wartość mierzona. Dla tych wyników obliczane zostały odpowiednio parametry $Q_{\max}$ i $Q_{\min}$ według następujących wzorów:

- dla wartości największej:

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{R} \quad (3.3)$$

- dla wartości najmniejszej:

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{R} \quad (3.4)$$

gdzie:

x_1 – wynik pierwszy, x_2 – wynik drugi, x_n – ostatni wynik serii, $R = (x_n - x_1)$ – rozstęp wyników w serii (różnica pomiędzy wartością największą i najmniejszą w rozpatrywanej serii danych).

Otrzymane wartości parametru Q porównywano z wartością krytyczną Q_{kr} dla przyjętego poziomu ufności. W zagadnieniach technicznych najczęściej przyjmowane poziomy ufności wynoszą $1-\alpha=0,90$ lub $0,95$, co oznacza, że ryzyko popełnienia błędu polegającego na odrzuceniu testowanej hipotezy zerowej, a także maksymalny błąd szacunku wynosi odpowiednio 10 i 5%. Obliczenia przeprowadzono przyjmując poziom ufności 0,95. Jeśli któryś z obliczonych parametrów Q przekraczał wartość krytyczną Q_{kr} , to wynik, na podstawie którego został obliczony (x_n lub x_1), odrzucano. Wartości krytyczne parametru Q_{kr} dla 0,95 poziomu ufności zestawiono w tab. 3.4.

Tab. 3.4. Wartości krytyczne parametru Q_{kr} dla 0,95 poziomu ufności [171]

Liczba pomiarów (n)	3	4	5	6	7	8	9	10
Poziom ufności $1-\alpha$	0,941	0,765	0,642	0,560	0,507	0,468	0,437	0,412

Dla każdej serii wyników pozbawionych „błędów grubych” (obarczone jedynie błędami przypadkowymi) wyznaczono średnią arytmetyczną ze wzoru:

$$x_{sr} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3.5)$$

gdzie:

x_i – wyniki poszczególnych pomiarów, n – ilość wyników.

Aby oszacować powtarzalność i precyzję przeprowadzonych testów, tj. rozproszenie wyników wokół wartości średniej, wyznaczono odchylenie standardowe poszczególnych serii wg wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{sr})^2}{n - 1}} \quad (3.6)$$

gdzie:

x_i – wyniki poszczególnych pomiarów, x_{sr} – średnia arytmetyczna, n – liczba wyników.

4. OPIS WYNIKÓW BADAŃ

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki przeprowadzonych kompleksowych badań doświadczalnych oraz dokonano ich interpretacji. Badania wykonano z wykorzystaniem aparatury pozwalającej na realizację metodyk badawczych przedstawionych w rozdziale trzecim zapewniających osiągnięcie celów pracy i udowodnienie tezy pracy. Sprecyzowanie rodzaju badań i ich zakresu dotyczących stanu powierzchni przed i po próbach tarcia wymagało przeprowadzenia badań podstawowych oraz samoorganizacji powierzchni tarcia. Wyniki badań podstawowych pozwoliły na sprecyzowanie i wybór zakresu oraz materiału badawczego a także metodyki dalszych badań zjawiska samoorganizacji powierzchni tarcia.

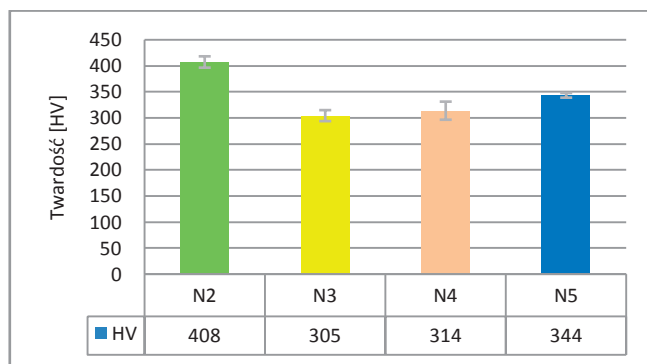
4.1. Badania podstawowe

Badania podstawowe przeprowadzono głównie dla wytypowania materiałów węzła tarcia o najkorzystniejszych właściwościach tribologicznych oraz określenia ich twardości. W dalszej części prac wytypowane materiały poddano kompleksowym badaniom, które prowadzono w kierunku poznania zjawiska samoorganizacji powierzchni tarcia.

Badaniom podstawowym poddano wszystkie napawane powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu o dobrej jakości ocenianej brakiem pęknięć i pęcherzy oraz jednorodnością struktury o zróżnicowanym składzie chemicznym (N2, N3, N4, N5) oraz przeciwpróbki wykonane ze stali C45 po obróbce cieplnej. Badania podstawowe obejmowały pomiary twardości przed tarcie, testy tribologiczne dla pełnego zakresu nacisków jednostkowych oraz pomiary chropowatości powierzchni przed i po wykonaniu badań tribologicznych. Dla udokumentowania zjawiska samoorganizacji powierzchni tarcia, badania tribologiczne przeprowadzono stosując smarowanie powierzchniowo-aktywne i nieaktywne.

4.1.1. Pomiary twardości

Badania twardości po napawaniu przeprowadzono dla oceny powłok wykonanych ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanych Si, Ni, Cr, Cu o zróżnicowanym składzie chemicznym. Wyniki pomiarów twardości przedstawiono na histogramie – rys. 4.1. Twardość napawanych powłok wahała się od 305 do 408 HV. Maksymalną twardością wynoszącą 408 HV charakteryzowała się powłoka o składzie oznaczonym N2, a minimalną wynoszącą 305 HV powłoka N3. Twardość przeciwpróbek po ulepszeniu cieplnym wynosiła 51–53 HRC.

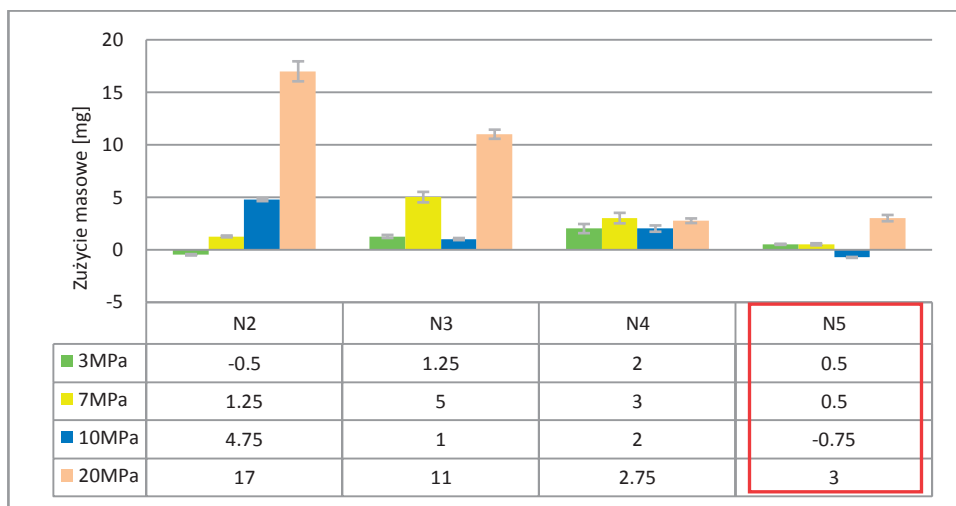


Rys. 4.1. Twardość powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu

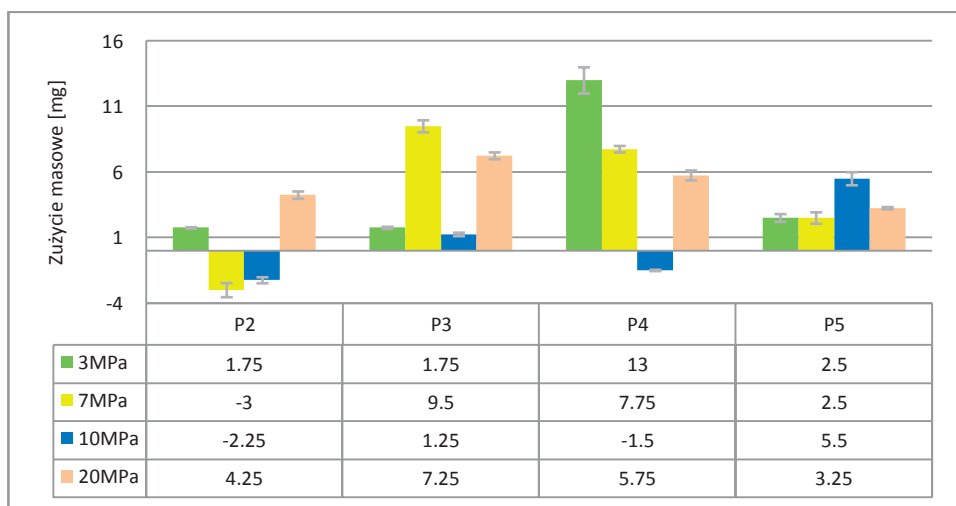
4.1.2. Właściwości tribologiczne warstwy wierzchniej materiałów węzła tarcia

Badania tribologiczne węzła tarcia trzpień-tarcza przeprowadzono dla określenia właściwości powłok w zależności od nacisków jednostkowych oraz środowiska smarnego. Stanowiły jednoznacznie podstawę do wytypowania powłok o najkorzystniejszych właściwościach tribologicznych. Wyniki badań przedstawiono na histogramach – rys. 4.2–4.3.

Analizując zużycie masowe powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu (rys. 4.2 a) przy tarcia w oleju glicerynowym, stwierdzono, że przy naciskach jednostkowych 3 MPa najmniejszym zużyciem masowym charakteryzują się powłoki o oznaczeniu N2. Posiadają one ujemną wartość zużycia wynoszącą -0,5 mg, co jest efektem nanoszenia na powierzchnię materiału pochodzącego z produktów zużycia. Przy naciskach 7 MPa i 10 MPa najmniejszym zużyciem masowym wynoszącym odpowiednio 0,5 i -0,75 mg odznaczają się powłoki o składzie N5. Dla nacisków 20 MPa najmniejszym zużyciem masowym charakteryzują się powłoki o składzie N4 (2,75 mg). Zbliżoną wartością zużycia (3 mg) charakteryzują się powłoki N5. Wyniki badań zużycia masowego przeciwpróbek przedstawiono na rys. 4.2 b. Minimalne zużycie o wartości 1,75 mg przy naciskach 3 MPa wykazują przeciwpróbki P2 i P3. Przy naciskach 7 i 10 MPa przeciwpróbka P2 – wykazująca ujemną wartość zużycia masowego wynoszącego -3 i -2,25 mg. Natomiast dla nacisków 20 MPa – przeciwpróbki P5 (3,25 mg).

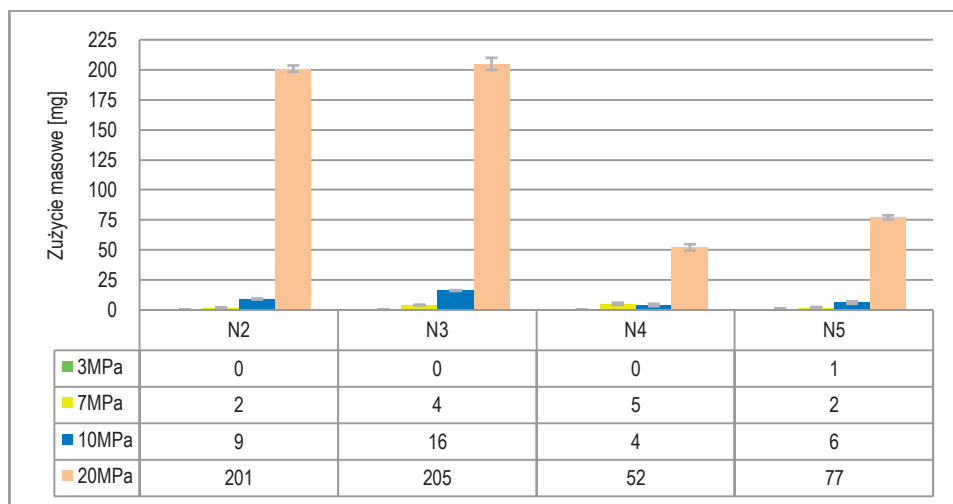


a)

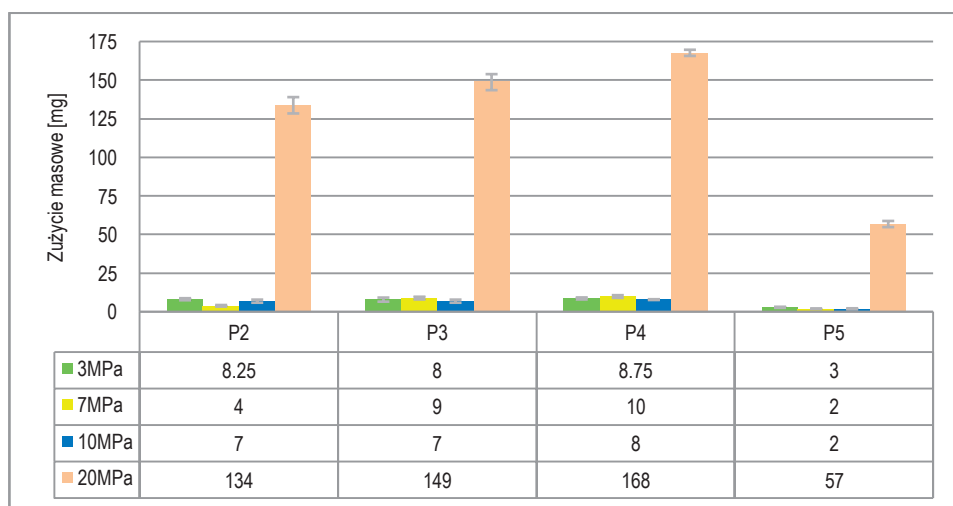


b)

Rys. 4.2. Zestawienie średniego zużycia masowego powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu (a) i przeciwpróbek (b) po zakończeniu badań tribologicznych przy naciskach jednostkowych 3, 7, 10, 20 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym



a)



b)

Rys. 4.3. Zużycie masowe powłok napawanych (a) i przeciwpróbek (b) po badaniach tribologicznych realizowanych przy naciskach jednostkowych 3, 7, 10, 20 MPa w środowisku smaru wazelinowego

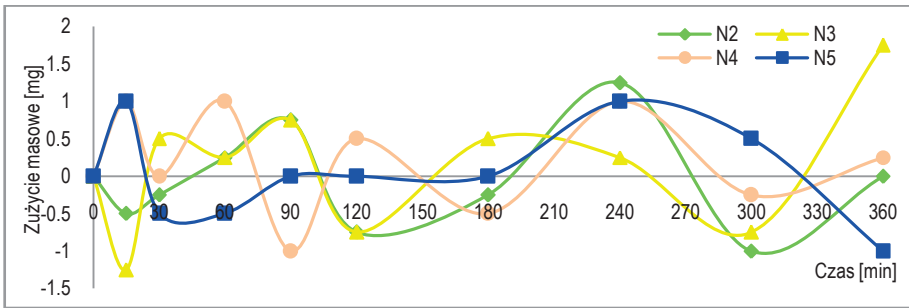
W przypadku stosowania smaru wazelinowego w próbach tarcia przy naciskach 3 MPa dla powłok N2, N3 i N4 nie stwierdzono zużycia masowego. Dla nacisków 7 MPa najmniejsze zużycie (2 mg) wykazują powłoki o oznaczeniach N2 i N5. Natomiast przy naciskach 10 i 20 MPa powłoki o składzie N4 – dla 10 MPa wartość zużycia wynosi 4 mg a dla 20 MPa – 52 mg. Analizując zużycie masowe przeciwpróbek, najmniejsze zużycie wykazują przeciwpróbki oznaczone jako P5, które współpracowały tarciovo z powłokami o składzie N5 przy

naciskach jednostkowych 3, 7, 10 i 20 MPa. Ich wartości wynoszą odpowiednio 3 mg, 2 mg, 2 mg i 57 mg.

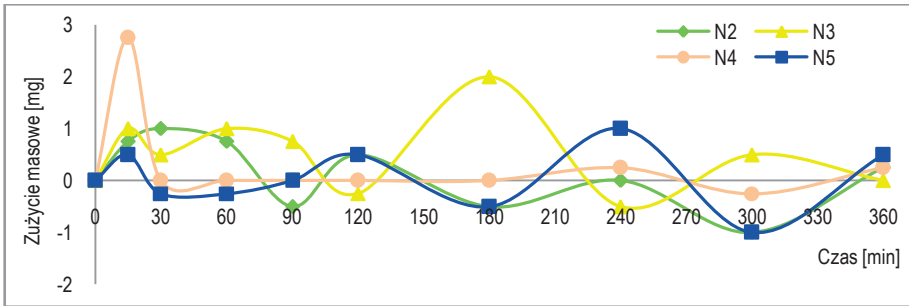
Dla zobrazowania przebiegu procesu tarcia wyniki pomiaru średniego zużycia masowego powłok oraz odpowiadających im przeciwpróbek przedstawiono w funkcji czasu tarcia w formie wykresu na rys. 4.4 i 4.5 (dla oleju glicerynowego) i rys. 4.6 i 4.7 (dla smaru wazelinowego).

Analiza uzyskanych wyników badań rys. 4.4 i 4.5 wykazała, że przy smarowaniu powierzchniowo-aktywnym środkiem smarnym (olej glicerynowy) przez cały okres testów występuje zmienne zużycie współpracujących elementów (przyrost i ubytek ich masy). Występowanie takiego zjawiska można wyjaśnić faktem przenoszenia produktów zużycia materiału z jednej powierzchni współpracującej na drugą. Może to prowadzić do tworzenia się na powierzchniach tarcia cienkiej warstwy (filmu) o specyficznych właściwościach [181]. Warstwa taka spełnia zadania ochrony trących o siebie powierzchni przed bezpośrednim kontaktowaniem, przyczyniając się do zmniejszenia tempa zużywania materiału oraz mniejszej wartości współczynnika tarcia [96]. Wyjaśnia to zauważalny efekt niewielkiego zużycia współpracujących elementów. Stwierdzono, że zużycie masowe wahało się od -0,75 mg do 17 mg dla powłok i od -3 mg do 13 mg dla przeciwpróbek.

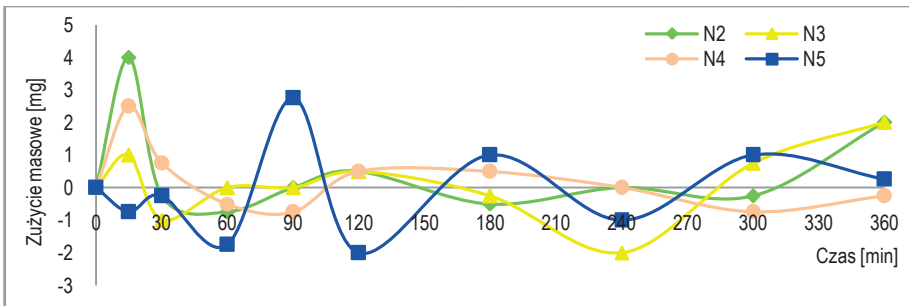
Powyższe efekty można wyjaśnić tym, że przy tarcu powierzchni stopu z dodatkiem miedzi ze stałą w obecności środka smarnego, w tym przypadku glicerynie, możliwe jest powstawanie pola elektrostatycznego. Wytwarza się ono w wyniku zjawiska triboelektryczności i nakłada się na elektrostatyczne pole, które powstaje wskutek tworzenia podwójnej elektrycznej warstwy na powierzchni stopu z dodatkiem miedzi. Jednocześnie w wyniku chemisorpcji i mechaniczno-chemicznych przemian formują się nowe powierzchniowo-aktywne substancje, które tworzą stabilny układ dyspersyjny [159]. Produkty korozji miedzi odnawiają się, a metale i ich związki chemiczne rozpuszczają się w zużytej glicerynie z powstaniem odpowiednich jonów. W wyniku tego formują się tzw. micelle na bazie miedzi, których rozmiar cząstek wynosi ok. 10 nm, co odpowiada koloidalnej dyspersyjności. Wytworzone pole elektrostatyczne zapewnia ukierunkowany ruch miceli w glicerynie pod działaniem różnicy potencjałów między powierzchniami stalowymi i powierzchniami z dodatkiem miedzi. W początkowym etapie tarcia, kiedy miedź naładowana jest dodatnio, micelle rozkładają się na powierzchni stopu z dodatkiem miedzi. Następnie zachodzi ponowne ładowanie i analogiczny proces występuje na stalowej powierzchni, co powoduje formowanie w strefie tarcia ochronnej warstwy. Zagadnienia te omówiono w pracy [159, 177].



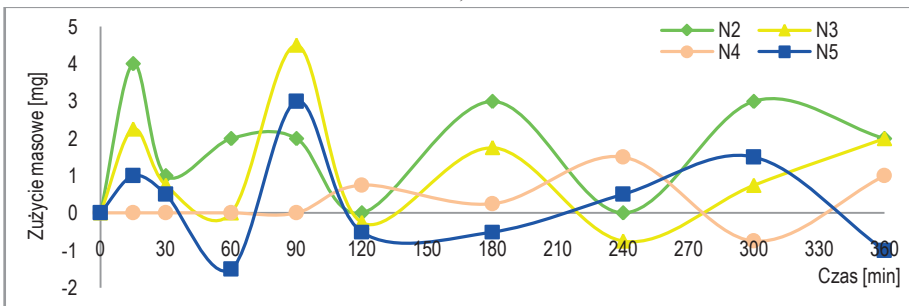
a)



b)

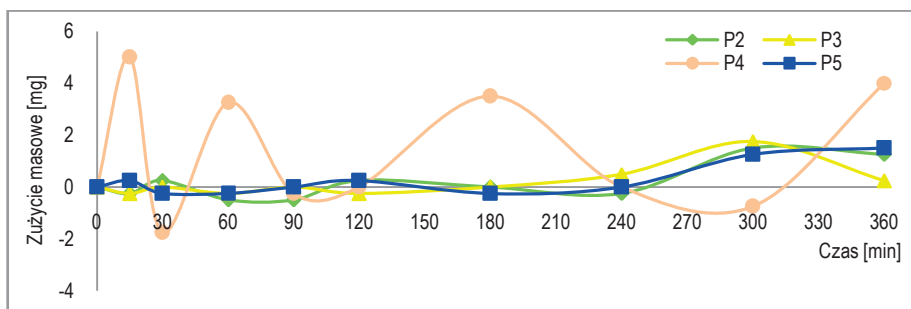


c)

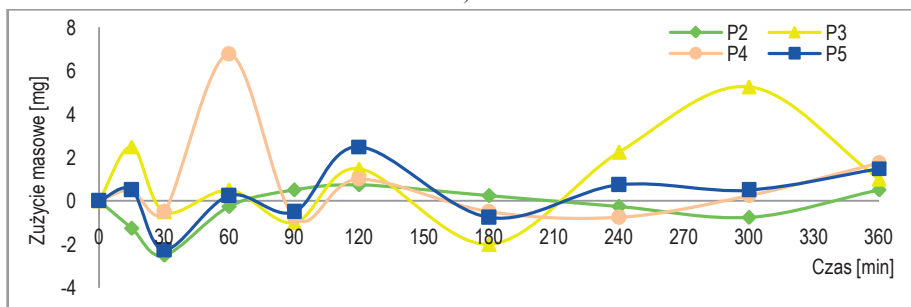


d)

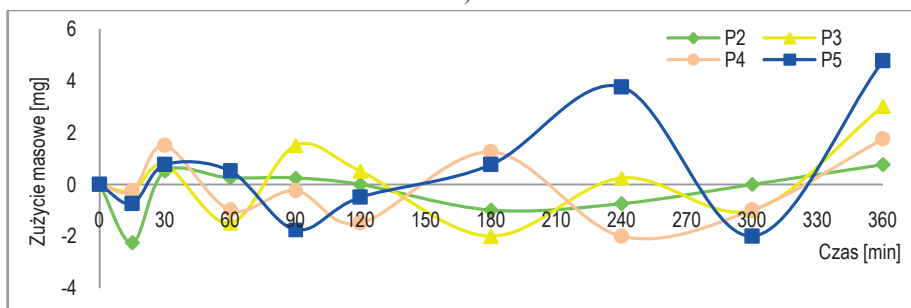
Rys. 4.4. Przebieg zużycia masowego powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu w procesie tarcia przy smarowaniu olejem glicerynowym i naciskach jednostkowych: 3 MPa (a), 7 MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d)



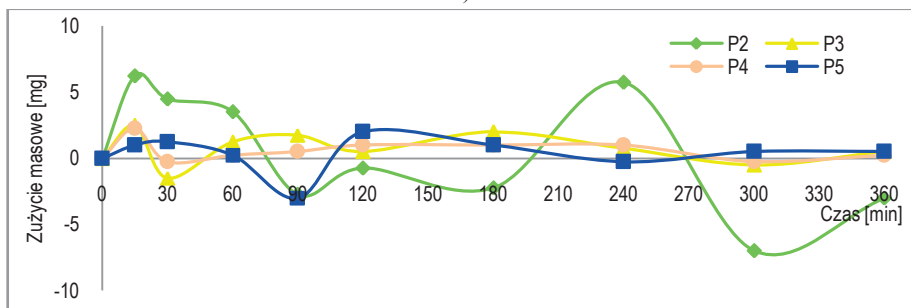
a)



b)

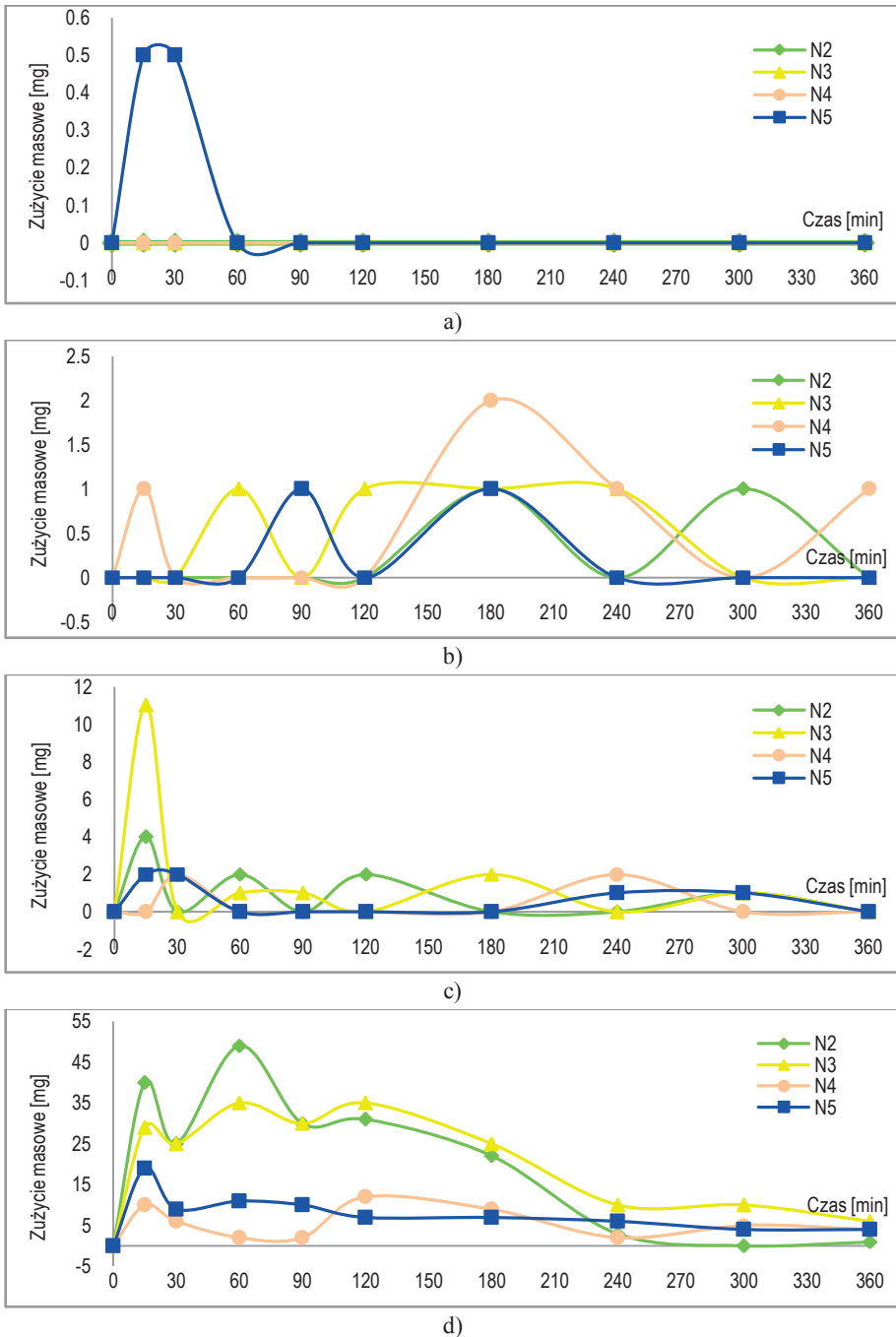


c)

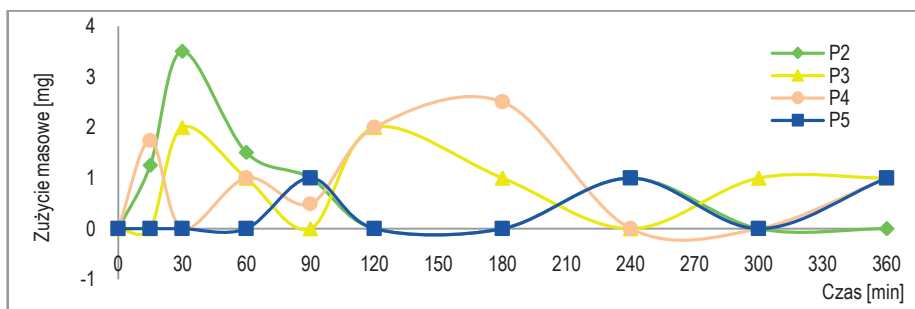


d)

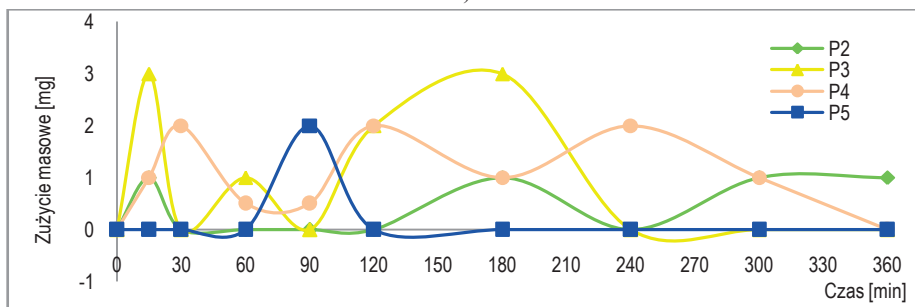
Rys. 4.5. Przebieg zużycia masowego przeciwpróbek w procesie tarcia przy smarowaniu olejem glicerynowym i naciskach jednostkowych: 3 MPa (a), 7 MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d)



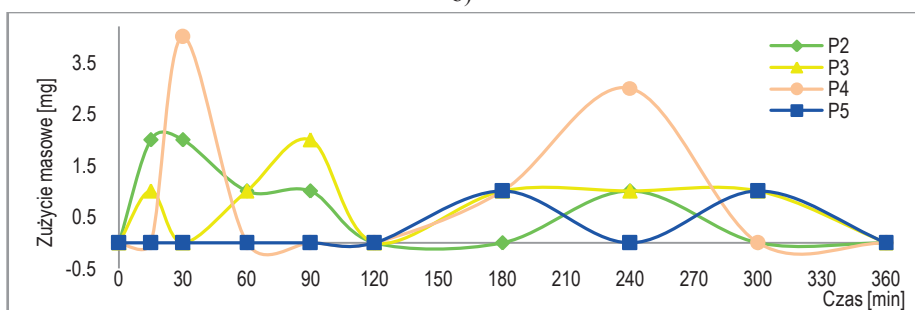
Rys. 4.6. Przebieg zużycia masowego powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu w procesie tarcia przy smarowaniu smarem wazelinowym i naciskach jednostkowych: 3 MPa (a), 7 MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d)



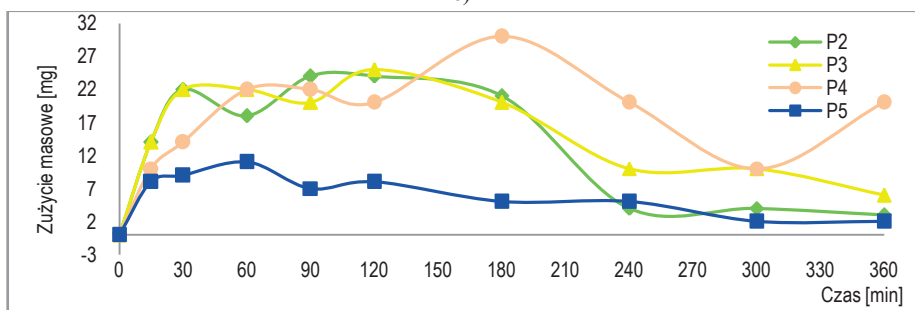
a)



b)



c)



d)

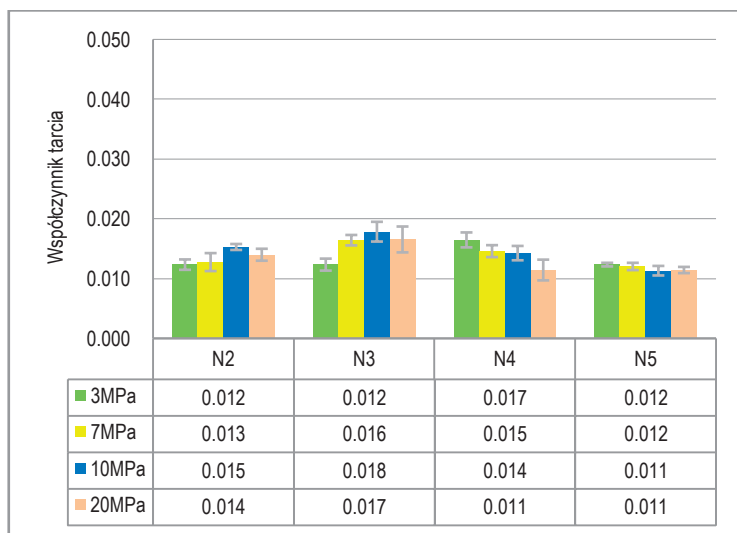
Rys. 4.7. Przebieg zużycia masowego przeciwpórek przy tarcu w smarze wazelinowym i naciskach jednostkowych: 3 MPa (a), 7 MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d)

Dla ujawnienia efektu, który charakteryzuje wpływ powierzchniowo-aktywnego środowiska, zostały przeprowadzone (zgodnie z przyjętymi założeniami) porównawcze badania tarcia w nieaktywnym środowisku smarnym (smar wazelinowy). Porównując otrzymane wyniki badań rys. 4.6 i 4.7, można zauważyć, że również występuje zmienne (nierównomierne) zużycie współpracujących elementów, ale to wynik mniejszej lub większej wartości zużycia masowego. Nie występuje przenoszenie produktów zużycia z jednej powierzchni na drugą. Można również zauważyć wyraźny wzrost zużycia współpracujących elementów niż przy tarcu w oleju glicerynowym. Zużycie masowe wahało się od 0 mg do 205 mg dla powłok i od 2 mg do 168 mg dla przeciwpróbek. Ciekawym przypadkiem jest brak zużycia w procesie tarcia przy obciążeniu 3 MPa dla powłoki o składach N2, N3 i N4, natomiast dla powłoki N5 w czasie 60 minut następuje docieranie, a następnie brak zużycia. Przy obciążeniu 20 MPa dla powłok o składzie N4 i N5 docieranie występuje w czasie 30 minut, a dla powłoki N2 i N3 w czasie 240 minut. W okresie docierania następuje rozgrzewanie współpracujących elementów oraz wysokie tempo zużycia materiału powłok. Po dotarciu zużycie zaczyna się zmniejszać i stabilizować. Na uwagę zwraca również gwałtowny wzrost zużycia masowego przy naciskach 20 MPa w porównaniu do pozostałych obciążeń. Zmienia się mechanizm zużycia.

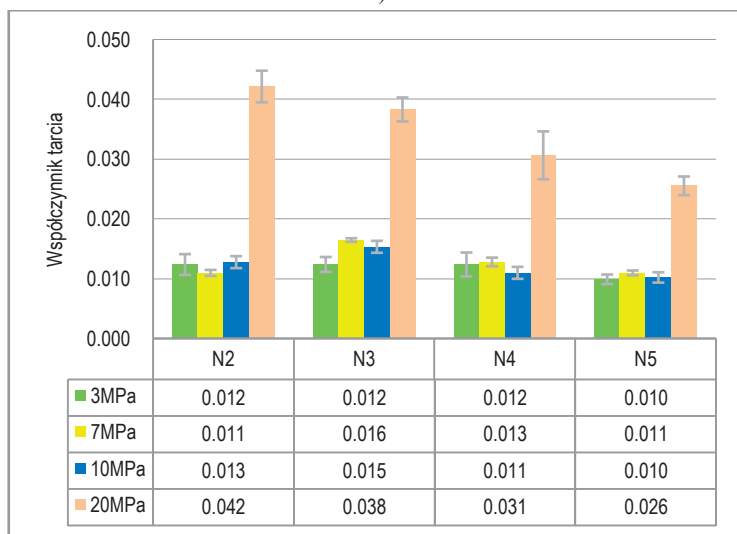
Uzyskane wyniki odpowiadają efektom jakie opisane zostały w literaturze [177], z których wynika, że przy tarcu w nieaktywnym środowisku smarnym, zarówno w początkowych fazach, jak i przy stałych warunkach tarcia, w cienkich warstwach powierzchniowych obserwowano wysoką gęstość dyslokacji. Warstwy powierzchniowe niszczą się i występuje katastroficzne zużycie. Obciążenie, które wytrzymują próbki przy tarcu w wazelinie, jest ponad 3 razy mniejsze niż przy tarcu w glicerynie.

Na rys. 4.8 przedstawiono wyniki współczynników tarcia. Współczynnik tarcia przy smarowaniu olejem glicerynowym dla analizowanych skojarzeń przy obciążeniach 3, 7, 10 i 20 MPa ma zbliżone wartości (rys. 4.8 a). Waha się w przedziale od 0,011 do 0,018. Do obciążeń 10 MPa dla powłoki o składzie N2 i N3 współczynnik tarcia rośnie wraz ze wzrostem obciążenia, natomiast przy obciążeniu 20 MPa jego wartość zaczyna spadać. Takie zjawisko potwierdza, że przy większych naciskach jednostkowych zaczyna przeważać proces bezzużyciowego tarcia. Dla powłok o składzie N4 i N5 współczynnik tarcia maleje wraz ze wzrostem obciążeń. Najmniejsze wartości współczynnika tarcia dla wszystkich obciążeń otrzymano dla powłoki o składzie N5. Przy smarowaniu smarem wazelinowym dla wszystkich powłok współczynnik tarcia do obciążeń 10 MPa ma zbliżone wartości i znajduje się w przedziale od 0,010 do 0,016 (rys. 4.8 b). Wartości te są porównywalne do współczynników uzyskanych przy tarcu w oleju glicerynowym. Natomiast przy naciskach jednostkowych 20 MPa współczynnik tarcia gwałtownie wzrasta, osiągając maksymalną wartość 0,042 dla powłoki N2. Przy obciążeniu 20 MPa współczynnik tarcia zmienia się

w przedziale od 0,026 do 0,042. Najmniejsze wartości współczynnika tarcia dla wszystkich obciążeń również otrzymano dla powłoki o składzie N5.



a)



b)

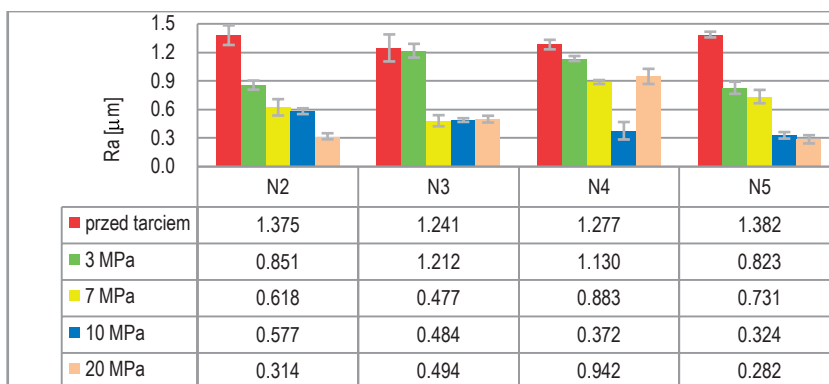
Rys. 4.8. Zestawienie średnich wartości współczynników tarcia przy tarcu w oleju glicerynowym (a) i smarze wazelinowym (b) przy naciskach jednostkowych 3, 7, 10, 20 MPa dla skojarzeń stal C45-powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu

Otrzymane wyniki badań wskazują na to, że zastosowanie powierzchniowo-aktywnego środka smarnego (olej glicerynowy) do smarowania węzłów tarcia (powłoka ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu-

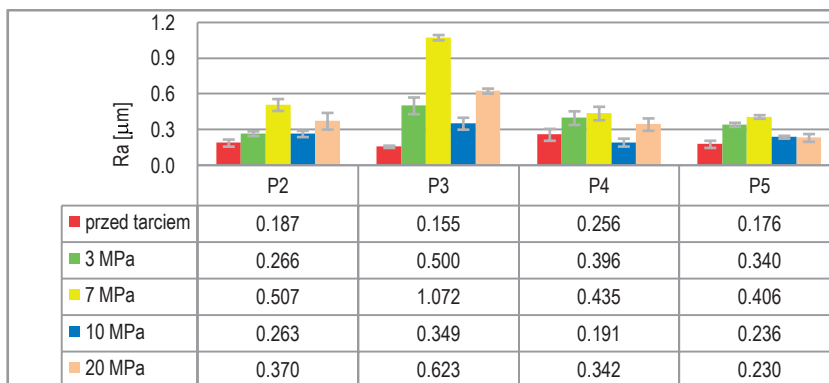
stal C45) znacznie wpływa na poprawę właściwości tribologicznych w porównaniu ze smarowaniem powierzchniowo-nieaktywnym smarem wazelinowym. Obciążenia jakie wytrzymują węzły tarcia smarowane smarem wazelinowym są ok. 2–3 razy mniejsze niż przy smarowaniu olejem glicerynowym. Najkorzystniejsze właściwości tribologiczne posiadają powłoki oznaczone przez N5 smarowane olejem glicerynowym. Charakteryzują się najmniejszym zużyciem masowym oraz niskim współczynnikiem tarcia.

4.1.3. Chropowatość powierzchni

Wyniki pomiarów chropowatości pozwoliły na określenie wpływu rodzaju powłoki, wartości nacisków jednostkowych oraz środka smarującego stosowanego w badaniach tribologicznych na wartość parametru R_a par ciernych. Wyniki badań chropowatości przedstawiono na histogramie – rys. 4.9 i 4.10.

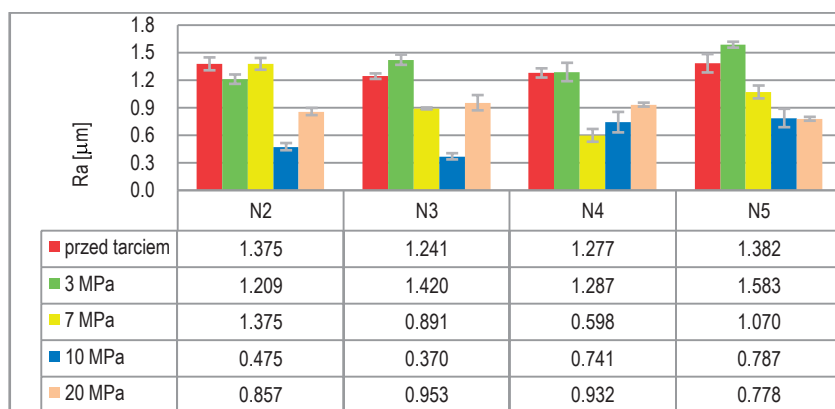


a)

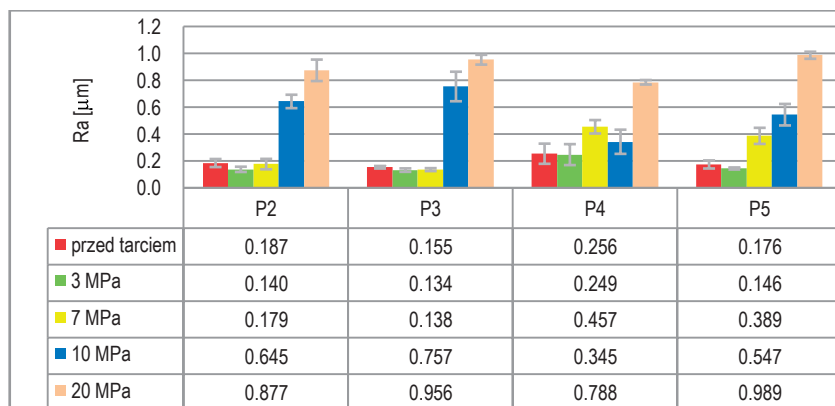


b)

Rys. 4.9. Wartości parametru chropowatości R_a powierzchni powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu (a) i przeciwpróbek (b) przed i po badaniach tribologicznych przy smarowaniu olejem glicerynowym i obciążeniu 3 MPa, 7 MPa, 10 MPa, 20 MPa



a)



b)

Rys. 4.10. Średnie wartości parametru chropowatości Ra powierzchni powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu (a) i przeciwpróbek (b) przed i po badaniach tribologicznych przy smarowaniu smarem wazelinowym i obciążeniach 3 MPa, 7 MPa, 10 MPa, 20 MPa

Pomiary chropowatości powierzchni powłok ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B modyfikowanych Si, Ni, Cr, Cu i przeciwpróbek przed i po tarcu wykazały występowanie wyraźnych zmian w wartościach Ra przed próbami tarcia. Powierzchnia powłok poddana procesowi tarcia przy zastosowaniu oleju glicerynowego (rys. 4.9 a) charakteryzowała się mniejszymi wartościami parametru chropowatości Ra w stosunku do wartości przed tarciami. Chropowatość malała wraz ze wzrostem obciążenia dla powierzchni wszystkich powłok, wyjątek stanowiły powłoki o składzie N4 przy obciążeniu 20 MPa i powłoki N3 przy obciążeniu 10 i 20 MPa. Pomiary geometrii powierzchni przeciwpróbek współpracujących z nimi (rys. 4.9 b) wykazały wzrost wartości Ra w porównaniu do wartości zmierzonej przed próbami. Dla obciążeń

3 i 7 MPa wartości parametrów Ra rosły dla wszystkich przeciwpróbek. Następnie przy obciążeniach 10 MPa chropowatość spadała, a przy obciążeniu 20 MPa zaczynała wzrastać dla wszystkich przeciwpróbek. Najmniejsze wartości parametrów chropowatości powierzchni zarejestrowano przy obciążeniu 20 MPa dla powłok o składzie N2 i N5, dla których parametr Ra wynosił odpowiednio 0,314 μm , 0,282 μm . Natomiast dla powłok N3 przy 7 MPa, Ra=0,477 μm a dla N4 przy 10 MPa, Ra=0,372 μm .

Z wyników badań ujętych na rysunku 4.10 a i b wynika, że chropowatość powierzchni powłok i przeciwpróbek przed i po tarcu przy zastosowaniu smaru wazelinowego również jest wyraźnie zróżnicowana. Dla powłok N3, N4 i N5 wartości chropowatości po tarcu przy obciążeniu 3 MPa były wyższe od wartości zarejestrowanych przed tarcieciem odpowiednio o 0,179 μm ; 0,010 μm ; 0,201 μm , a dla pozostałych niższe. Najmniejsze wartości chropowatości powierzchni Ra otrzymano dla powłok N2 i N3 przy obciążeniu 10 MPa (odpowiednio 0,475 μm i 0,370 μm). Dla powłok N4 przy 7 MPa (0,598 μm) i N5 przy 20 MPa (0,778 μm). Dla przeciwpróbek P2, P3 i P5 chropowatość powierzchni wyraźnie wzrosła przy obciążeniach 10 i 20 MPa oraz dla przeciwpróbek P4 przy obciążeniach 7 i 20 MPa.

Zastosowanie oleju glicerynowego jako środka smarującego w próbach tarcia wpłynęło na zmniejszenie wartości parametru Ra powierzchni powłok w stosunku do wartości początkowej, jak również w stosunku do skojarzeń smarowanych smarem wazelinowym. Otrzymane wartości chropowatości powierzchni są jednym z parametrów, które umożliwiają analizę intensywności procesu tarcia oraz jego wpływ na kształtowanie struktury geometrycznej elementów węzła tarcia. Występujące zmiany chropowatości powierzchni i zużycia są efektem wzajemnego oddziaływania współpracujących warstw powierzchniowych, a także występowaniem zjawisk fizyko-chemicznych na powierzchni tarcia pod wpływem wymuszeń zewnętrznych. W procesie tarcia system tribologiczny pod wpływem wymuszeń zewnętrznych przekształca początkowy stan powierzchni współpracujących elementów w układ o strukturze stwarzającej korzystne lub niekorzystne warunki pracy [188]. Istotne znaczenie odgrywa tutaj oddziaływanie czynnika smarującego [96]. Zachodzące zmiany w środku smarnym mogą prowadzić do tworzenia cienkich warstw (EWW) na powierzchniach w procesie tarcia. Warstwy te mogą posiadać wysoką odporność na zużycie lub ulegać szybkiemu zniszczeniu. Z punktu widzenia zwiększenia trwałości węzłów tarcia należy stwarzać takie warunki, aby w procesie tarcia tworzyły się trwałe EWW o najkorzystniejszych cechach tribologicznych (charakteryzujące się dużą odpornością na przerywanie i nieulegające szybkiemu zniszczeniu pod wpływem zmiennych warunków pracy tarcia). Dzięki tym cechom warstwy te zapewniają rozdzielanie współpracujących powierzchni oraz zabezpieczają przed ich bezpośrednim kontaktowaniem się. Stabilność EWW związana jest z zachowaniem stanu równowagi pomiędzy

niszczeniem a tworzeniem warstwy. W warunkach równowagi możliwe jest występowanie bezzużyciowego tarcia przez długi okres czasu. Stan równowagi możliwy jest dzięki występowaniu zjawisk fizyko-chemicznych w procesie tarcia. Do których można zaliczyć m.in. formowanie struktur wtórnych, segregację atomów na powierzchni tarcia oraz przenoszenie cząstek materiału z jednego elementu na drugi. Możliwe jest również oddziaływanie oddzielonych cząsteczek zużycia na trące warstwy powierzchniowe, emisje elektronów i przepływ prądu korozyjnego [24, 30, 110, 134, 180, 188, 201].

Na podstawie przeprowadzonych badań chropowatości powierzchni można stwierdzić, że przy smarowaniu węzłów tarcia powierzchniowo-aktywnym środkiem smarnym wartości chropowatości powierzchni tarcia powłok są wyraźnie niższe od wartości przed tarciem. Wartości te mają tendencję malejącą wraz ze wzrostem nacisków jednostkowych. Występowanie podobnych zależności niestety nie stwierdzono w procesie tarcia przy smarowaniu powierzchniowo-nieaktywnym środkiem smarnym. Chropowatość powierzchni tarcia przeciwpróbek smarowanych jednym i drugim środkiem smarnym jest wyższa od wartości chropowatości wejściowej. Najmniejszą chropowatość powierzchni tarcia stwierdzono dla powłok oznaczonych przez N5 po badaniach tribologicznych przy smarowaniu powierzchniowo-aktywnym środkiem smarnym.

4.2. Badania samoorganizacji powierzchni tarcia

Przeprowadzone badania podstawowe jednoznacznie wykazały, że współpraca powłok ze stopu eutektycznego z przeciwpróbką ze stali C45 przy smarowaniu powierzchniowo-aktywnym środkiem smarnym (olej glicerynowy) powoduje znaczną poprawę właściwości tribologicznych w porównaniu ze smarowaniem powierzchniowo-nieaktywnym środkiem smarnym (smar wazelinowy). Przedstawione wyniki badań podstawowych pokazują, że możliwe jest uzyskanie bezzużyciowego tarcia w rozważanym skojarzeniu tarciovym. Potwierdzeniem są niskie wartości współczynnika tarcia (rys. 4.8 a), zużycia masowego (rys. 4.2), przenoszenie produktów zużycia z powierzchni na powierzchnię współpracujących elementów oraz spadek chropowatości powierzchni.

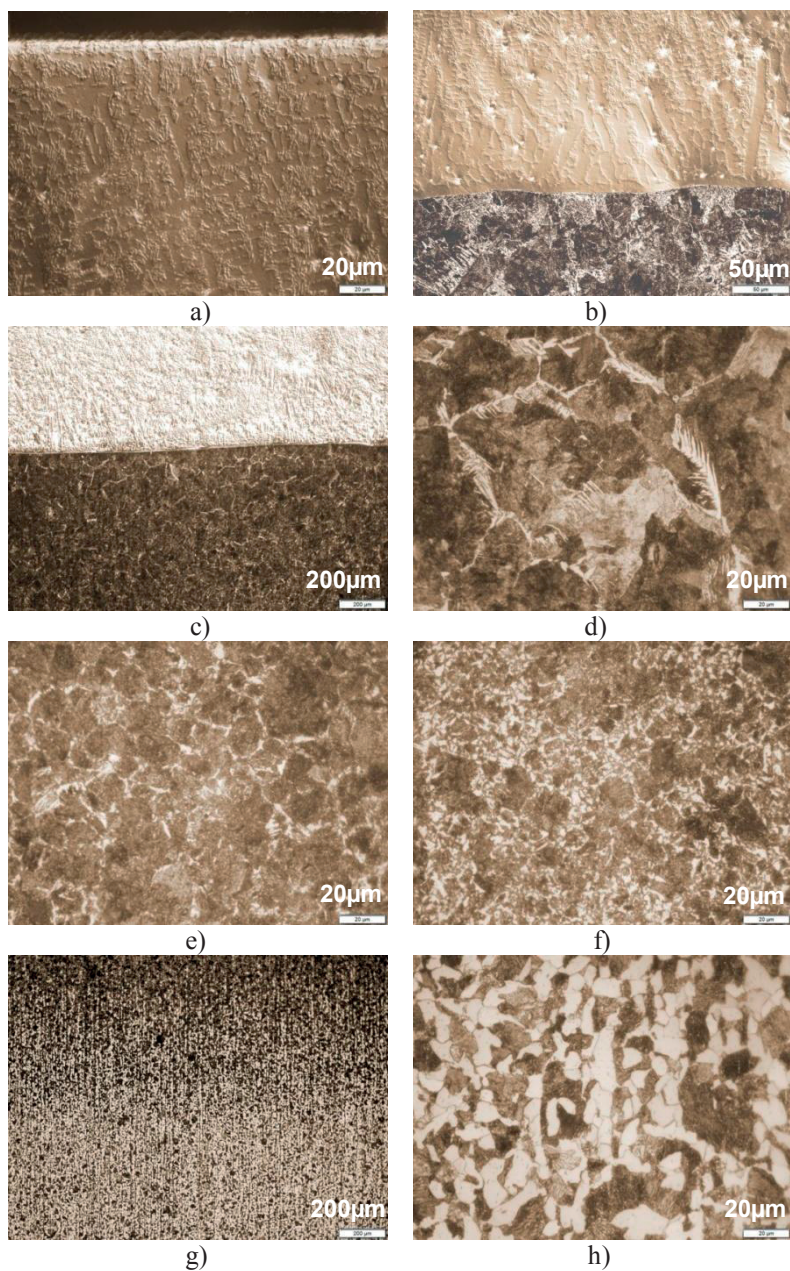
Wyjaśnienie zjawisk fizyko-chemicznych (wpływających na samoorganizację) zachodzących w procesie tarcia powłok ze stopów eutektycznych wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań, tj. określenia składu chemicznego, składu fazowego, zmian składu chemicznego, zmian mikro- i nanotwardości oraz charakteru wiązań chemicznych pierwiastków i ich procentowego udziału w próbce.

Z przeprowadzonych badań podstawowych wynika, że najkorzystniejsze właściwości tribologiczne posiadają powłoki otrzymane z drutów proszkowych o składzie chemicznym N5. Dlatego właśnie badania samoorganizacji powierzchni tarcia przeprowadzono dla powłok o oznaczeniu N5.

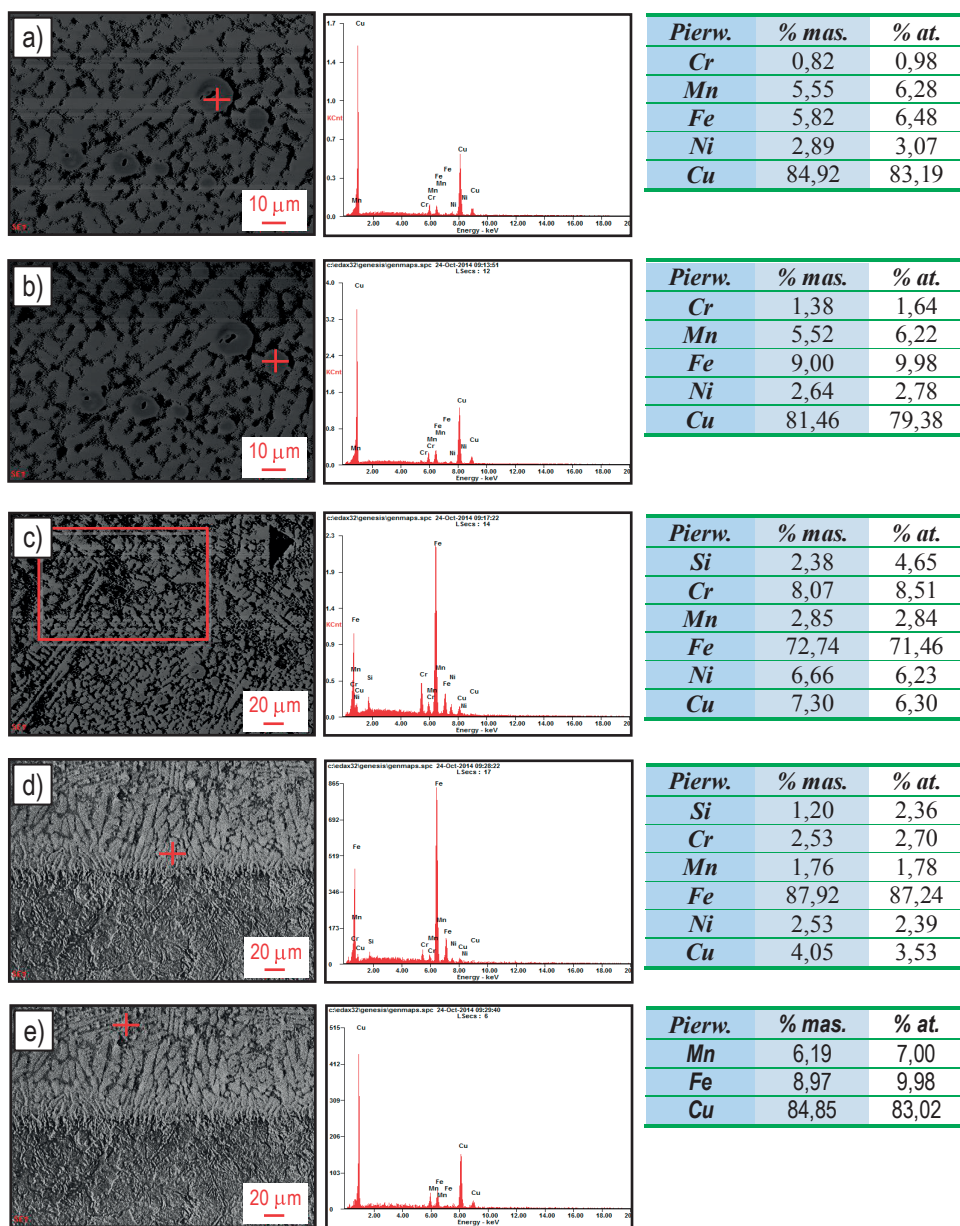
4.2.1. Struktura i skład chemiczny

Badania struktury i składu chemicznego przeprowadzono w celu określenia mikrostruktury, względnej zawartości składników mikrostrukturalnych jak również wielkości i rozkładu składników fazowych powłok napawanych i materiału podłoża. Badania mikrostruktury i jej składu chemicznego wykonano na próbkach przed badaniami tribologicznymi (na zglądach metalograficznych wykonanych z przekroju wzdłużnego próbki). Mikrostrukturę powłoki otrzymanej ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu o składzie N5 oraz materiału podłoża przedstawiono na rys. 4.11. Natomiast wyniki obserwacji mikrostruktury powłoki i materiału rodzimego z przykładowymi widmami EDS wraz ze składem chemicznym zarejestrowanym w punktach i obszarach zaznaczonych na mikrostrukturze przedstawiono na rys. 4.12 i 4.13.

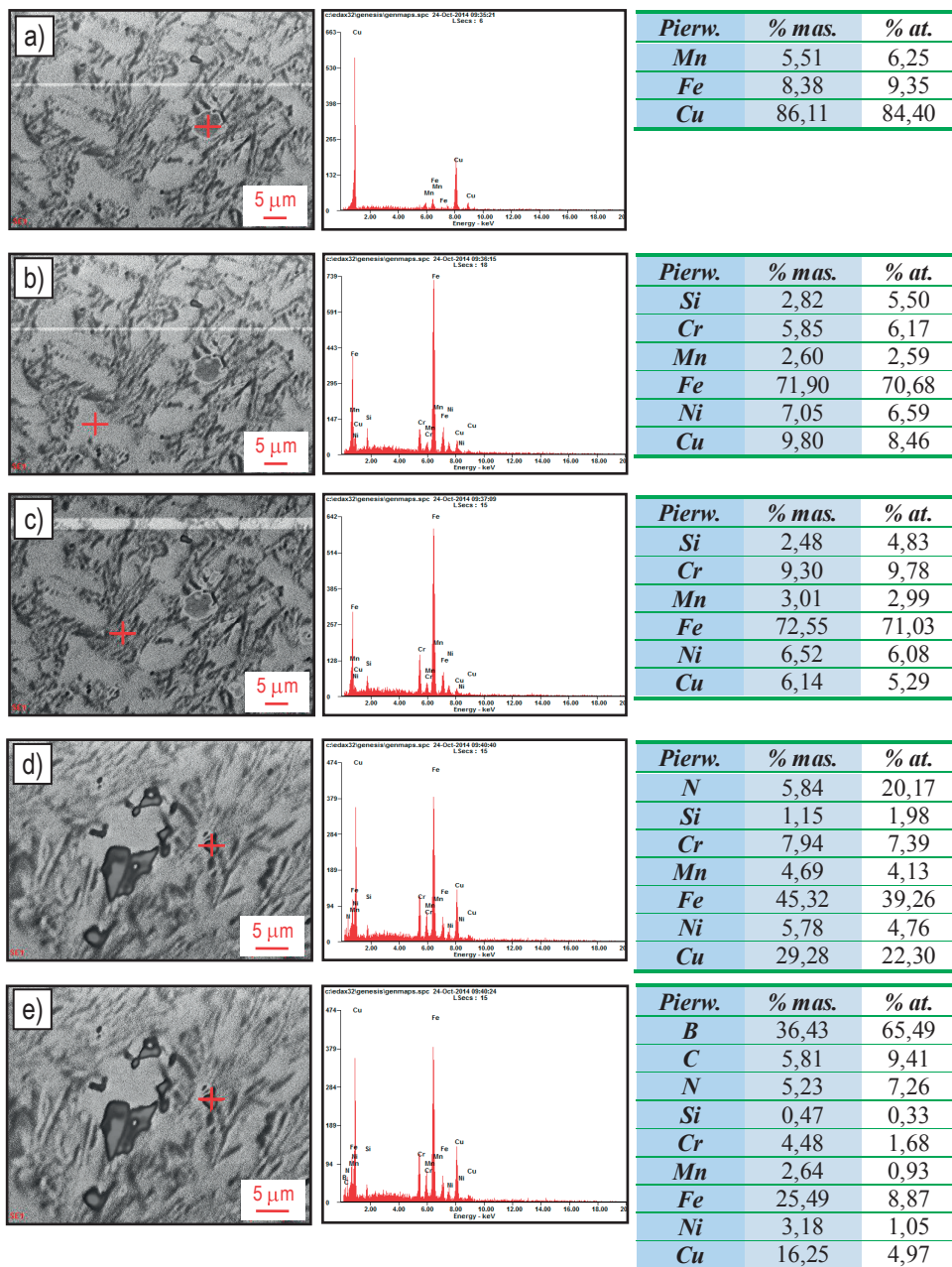
Ocenę mikrostruktury przeprowadzono według instrukcji badań QR-04-01-09 wyd. 3 z dn. 15.12.2006. Materiał podłoża posiada strukturę drobnoziarnistą, pasmową (pasmowość odpowiada wz. Nr 2/2B wg normy [161]), perlityczno-ferrytyczną (perlit skrytopłytkowy i cienkopłytkowy). W materiale podłoża od strony napoiny na szerokości około 0,5 mm występuje struktura gruboziarnista: perlit płytkowy (ferryt po granicach ziaren + pojedyncze ziarna martenzytu i bainitu). W strefie wpływu ciepła ujawniono drobnoziarnistą strukturę: perlityczno-ferrytyczną ze śladami martenzytu i bainitu. Struktura warstwy napawanej charakteryzuje się budową dendrytyczną o zróżnicowanej postaci i rozkładzie dendrytów. Powłoka charakteryzuje się dobrymłączeniem z materiałem rdzenia.



Rys. 4.11. Mikrostruktura powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu o składzie N5 oraz podłoża, gdzie: warstwa napawana (a), miejsce połączenia napoiny (jasne pole) z materiałem podłoża (ciemne pole) (b-c), materiał podłoża przy napoiny (d), materiał podłoża w strefie wpływu ciepła (dalej od napoiny) (e-g), materiał podłoża (h)



Rys. 4.12. Mikrostruktura powłoki i materiału rodzimego oraz przykładowe widma EDS wraz ze składem chemicznym zarejestrowanym w podanych na mikrostrukturze punktach i obszarach



Rys. 4.13. Mikrostruktura powłoki i materiału rodzimego oraz przykładowe widma EDS wraz ze składem chemicznym zarejestrowanym w podanych na mikrostrukturze punktach i obszarach

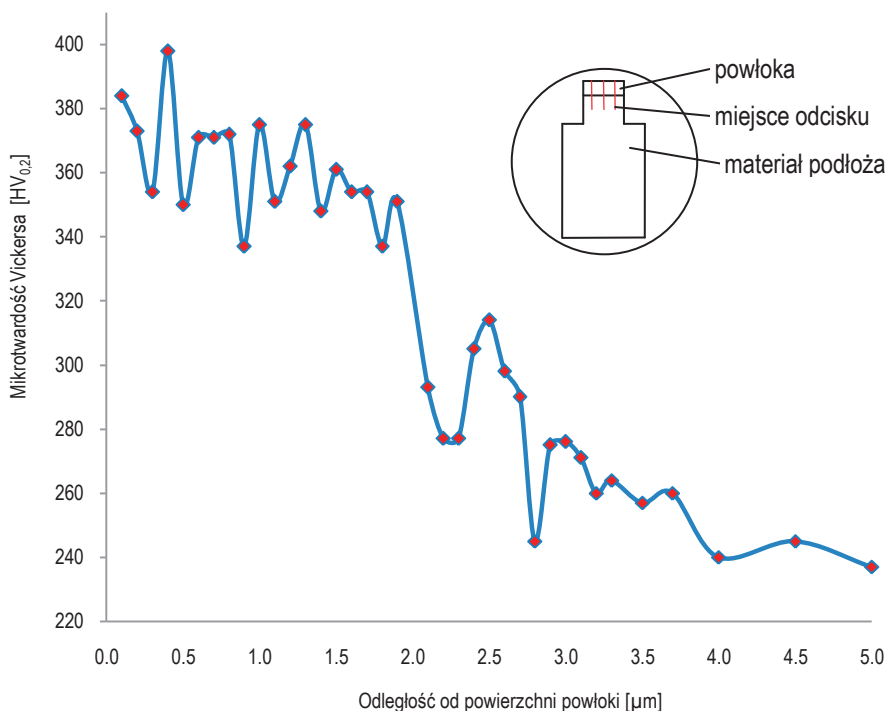
Z otrzymanej analizy składu chemicznego widać (rys. 4.12 i 4.13), że skład chemiczny powłoki jest różnorodny. W większości przypadków nie analizowano zawartości boru ze względu na zbyt duży błąd pomiaru. Widoczne są wydzielania (rys. 4.12 a, b), w których występuje duża zawartość miedzi wynosząca powyżej 80% mas. Oprócz miedzi znajduje się również w niewielkiej ilości Fe, Mn, Ni, Cr. W miejscach tych nie zidentyfikowano Si. Z analizowanego obszaru przy powierzchni powłoki (rys. 4.12 c) zarejestrowano (nie identyfikowano boru przy analizie) pierwiastki wchodzące w skład chemiczny drutu proszkowego. Zarejestrowany skład chemiczny jest zbliżony do zawartości składu drutu proszkowego. Na granicy w miejscu przejścia z powłoki do materiału podłoża (rys. 4.12 d) występuje podobna zależność czyli również znajdują się pierwiastki wchodzące w skład powłoki, z tą różnicą, że zawartość żelaza jest wyższa (87,92% mas.). W pobliżu granicy zidentyfikowano miejsca (rys. 4.12 e i 4.13 a), w których znajduje się tylko w dużej ilości Cu (ok. 85% mas.) oraz Fe (ok. 8% mas.) i Mn (ok. 6% mas.). Pomiędzy ziarnami dendrytów występują te same pierwiastki co w samych ziarnach dendrytów (rys. 4.13 b, c). Większość z tych pierwiastków posiada zbliżoną zawartość. Różnice zanotowano tylko dla miedzi i chromu. Zawartość miedzi jest wyższa a chromu niższa w obszarach dendrytów. Stężenie pozostałych pierwiastków jest porównywalne. W mikrostrukturze występują również miejsca (wtrącenia), w których zarejestrowano oprócz Fe, Mn, Ni, Cr, Si azot w ilości ok. 5% mas. (bez i z analizą boru) oraz węgiel i bor (z analizą boru podczas rejestracji) – rys. 4.13 d, e.

4.2.2. Pomiar mikrotwardości

Pomiary rozkładu mikrotwardości pozwoliły określić zmiany mikrotwardości powłoki napawanej, strefy przejściowej oraz materiału podłoża jak również umożliwiły analizę zjawiska umocnienia strefy przypowierzchniowej powłoki w procesie tarcia.

Rozkład mikrotwardości powłok, strefy przejściowej oraz materiału podłoża przed badaniami tribologicznymi przedstawiono na rys. 4.14. Na rysunku tym pokazano również miejsca pomiaru mikrotwardości. Mikrotwardość dla powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu o składzie N5 zmieniała się w zakresie 337–400 HV_{0,2}, strefy przejściowej 277–314 HV_{0,2} a rdzenia 237–275 HV_{0,2}. Najwyższą mikrotwardość dla powłok otrzymano w punkcie pomiarowym w odległości 0,40 mm od powierzchni (400 HV_{0,2}). Na granicy powłoka napawana-materiał podłoża, mikrotwardość znacznie spada, osiągając wartość 277 HV_{0,2}. Dalej od granicy podziału w strefie wpływu ciepła mikrotwardość wzrosła do wartości 314 HV_{0,2}. Po wyjściu ze strefy wpływu ciepła mikrotwardość znowu znacznie spada do wartości 245 HV_{0,2}. Mikrotwardość materiału rodzimego wynosi ok. 240 HV_{0,2}. Zmiana mikrotwardości powłok potwierdza heterogeniczność ich struktury. Na

podstawie otrzymanych wyników widać, że mikrotwardość powłoki zdecydowanie różni się od mikrotwardości materiału podłoża. Świadczy to o różnej strukturze materiałów (co zostało potwierdzone w podrozdziale 4.2.1) jak również o różnych właściwościach.

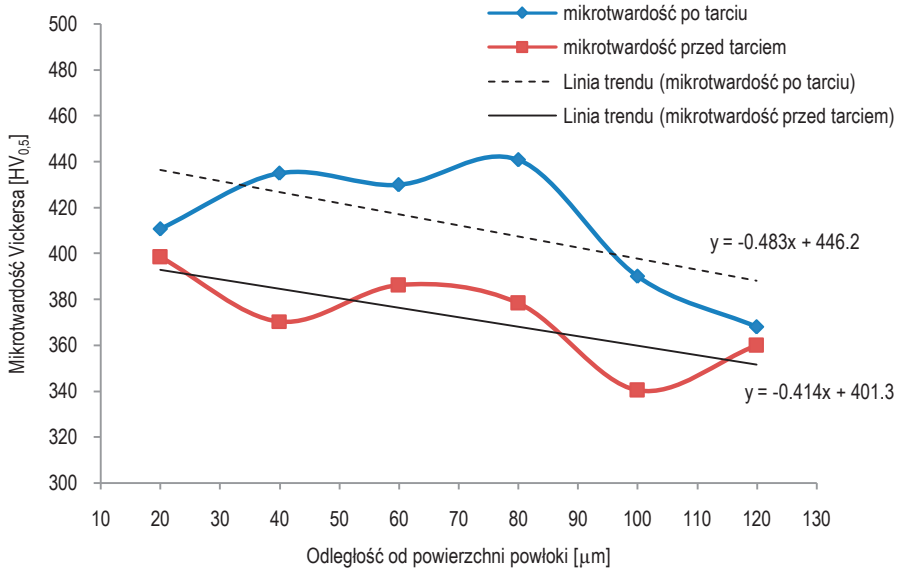


Rys. 4.14. Rozkład mikrotwardości

Efektem przeprowadzonych badań przed i po badaniach tribologicznych była przypowierzchniowa analiza mikrotwardości powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu o oznaczeniu N5. Głębokościowy rozkład mikrotwardości powłok przed i po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 20 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym przedstawiono na rys. 4.15.

Analizując dane przedstawione na rys. 4.15 widać, że na głębokości 20 μm od powierzchni wartości mikrotwardości przed i po tarcu są zbliżone do siebie. Przed badaniami tribologicznymi wynoszą 398,5 HV_{0,5} a po 410,8 HV_{0,5}. Czyli na tej głębokości w tych dwóch przypadkach nie występują znaczące zmiany mikrotwardości. Następnie wraz ze wzrostem głębokości od powierzchni powłoki widoczne są wyraźne różnice w wartościach mikrotwardości przed i po badaniach tribologicznych. Po tarcu wartości te są wyższe. Taki efekt utrzymuje się do głębokości 120 μm od powierzchni. Na tej głębokości zachodzi podobny efekt jak na głębokości 20 μm (wartości są zbliżone do siebie). Przed badaniami

tribologicznymi wynoszą 360 HV_{0,5} a po 368 HV_{0,5}. Najwyższą wartość mikrotwardości po tarcia otrzymano na głębokości 80 µm od powierzchni – 440,8 HV_{0,5} a przed na głębokości 20 µm – 398,5 HV_{0,5}.

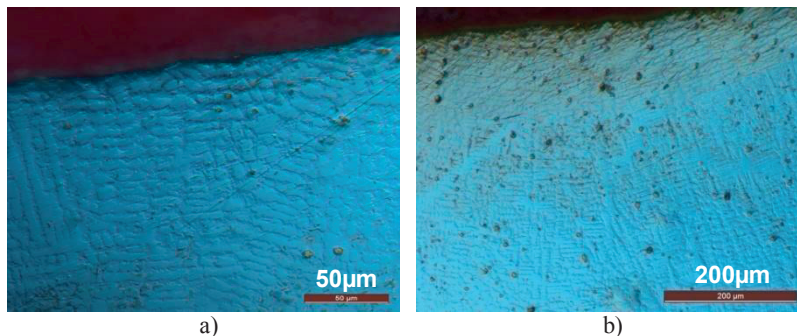


Rys. 4.15. Zmiany mikrotwardości w funkcji odległości od powierzchni powłoki N5 przed i po próbach tarcia

Na podstawie otrzymanych wyników badań widać, że wartości mikrotwardości po tarcia są wyższe niż przed. Takie zjawisko można wyjaśnić faktem, że na powierzchni powłoki w procesie tarcia tworzy się EWW, która w pewnym stopniu się umacnia pod wpływem wymuszeń zewnętrznych. Taki efekt zachodzi na głębokości 20–120 µm od powierzchni. Uzyskane wyniki odpowiadają efektom jakie opisane są w literaturze [22].

Podobny efekt zauważalny jest również na zdjęciach metalograficznych. Na rys. 4.16 a przedstawiono przykładowy przekrój powłoki wykonany prostopadłe do powierzchni przed tarcia i po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 7 MPa (rys. 4.16 b). W warstwach powierzchniowych śladu tarcia widoczne są obszary plastycznego odkształcenia. Świadczy to o akumulacji energii tarcia, która tworzy pola naprężeń, głównie w przypowierzchniowej warstwie. Sprzyja to znacznemu wzrostowi ilości defektów sieci krystalicznej. Takie zjawiska zachodzą w fazie, która jest bardziej plastyczna i prowadzą do zwiększenia twardości wskutek odkształcenia plastycznego. Drobne dyspersyjne cząsteczki twardych faz Fe₂B i Fe₃C stają się przeszkodą dla ruchu dyslokacji i nie pozwalają gromadzić się im i transformować w defekty objętościowe. Przy czym im bardziej plastyczna jest eutektyka w zadanym zakresie obciążeń, tym

większa ilość energii, która powstaje wskutek tarcia, jest pochłaniana i ma większą zdolność do relaksacji naprężeń. Potwierdzeniem są badania przedstawione w pracy [12].

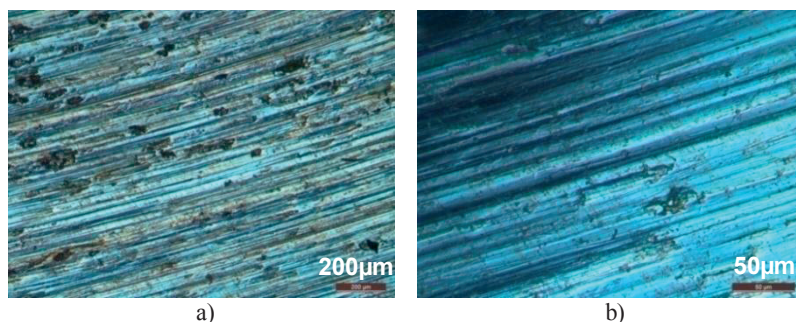


Rys. 4.16. Przekrój powłoki o składzie N5 wykonany prostopadle do powierzchni: przed tarcia (a); po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 7 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym (b)

4.2.3. Mikrostruktura powierzchni tarcia

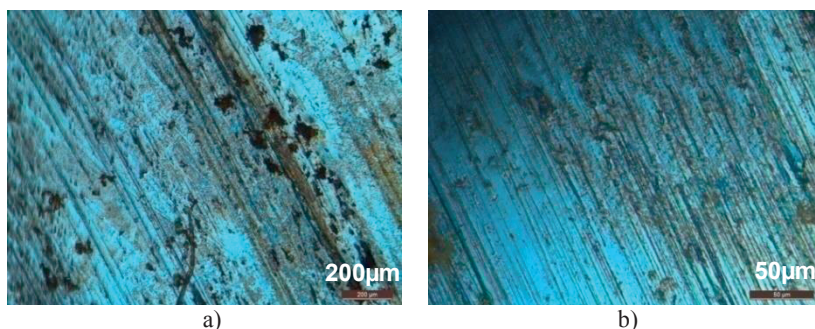
W kolejnym etapie prac zbadano mikrostrukturę powierzchni tarcia. Do badań wykorzystano optyczny mikroskop Nikon Eclipse MA 200. Obserwacjom poddano ślady tarcia powstałe na powierzchni powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu o składzie N5 i powierzchni przeciwpróbek smarowanych olejem glicerynowym przy naciskach jednostkowych 3, 7, 10, 20 MPa. Uzyskane informacje były pomocne w analizowaniu zmian zachodzących w warstwie wierzchniej powłok i przeciwpróbek podczas procesu tarcia i zużycia. Otrzymane wyniki zaprezentowano na rys. 4.17–4.21.

Na rys. 4.17 przedstawiono przykładowe obrazy mikroskopowe śladów tarcia powstałych na powłokach ze stopu eutektycznego smarowanego olejem glicerynowym przy obciążeniu 3 MPa. Widoczne są na nich gęste rysy i bruzdy z licznymi naniesieniami układające się zgodnie z kierunkiem tarcia (rys. 4.17 a). Występujące bruzdy nie są zbyt głębokie a rysy posiadają zaokrąglone wierzchołki (rys. 4.17 b). Przyczynia się to do zwiększenia rzeczywistej powierzchni kontaktu i obniżenia wartości współczynnika tarcia. Występujące rysy i bruzdy świadczą o zużyciu ściernym i plastycznym deformowaniu stref przypowierzchniowych. Oznacza to, że głównym mechanizmem zużycia jest niszczenie wierzchołków mikronierówności poprzez ścinanie, jednak dodatek plastycznych składników łagodzi procesy bruzdowania i mikroskrawania w materiale [12].



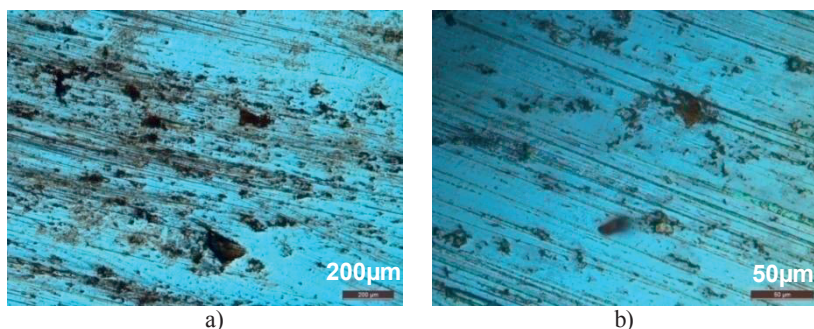
Rys. 4.17. Widok powierzchni śladu wytarcia na powłoce o składzie N5 przy nacisku jednostkowym 3 MPa: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b)

Widok śladów tarcia powstałych na powłokach ze stopu eutektycznego smarowanego olejem glicerynowym przy obciążeniu 7 MPa przedstawiono na rys. 4.18. Daje się zauważyć spadek wartości parametru chropowatości powierzchni tarcia. Powierzchnie są „gładsze” w porównaniu do powierzchni przy obciążeniu 3 MPa. Przy większym powiększeniu (rys. 4.18 b) widać gęste, ale bardzo płytkie rysy i bruzdy co świadczy o mikrokrawaniu.



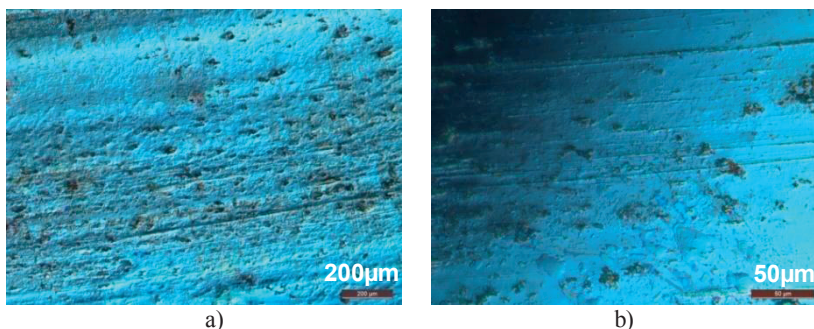
Rys. 4.18. Widok powierzchni śladu wytarcia na powłoce o składzie N5 przy nacisku jednostkowym 7 MPa: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b)

Obrazy mikroskopowe śladów tarcia występujących na powłokach ze stopu eutektycznego smarowanego olejem glicerynowym przy obciążeniu 10 MPa przedstawiono na rys. 4.19. Powierzchnie są bardzo podobne do powierzchni tarcia przy nacisku jednostkowym 7 MPa, jednak z łagodniejszymi śladami tarcia. Występują niewielkie rysy i bruzdy rozłożone bardzo rzadko (rys. 4.19 b).



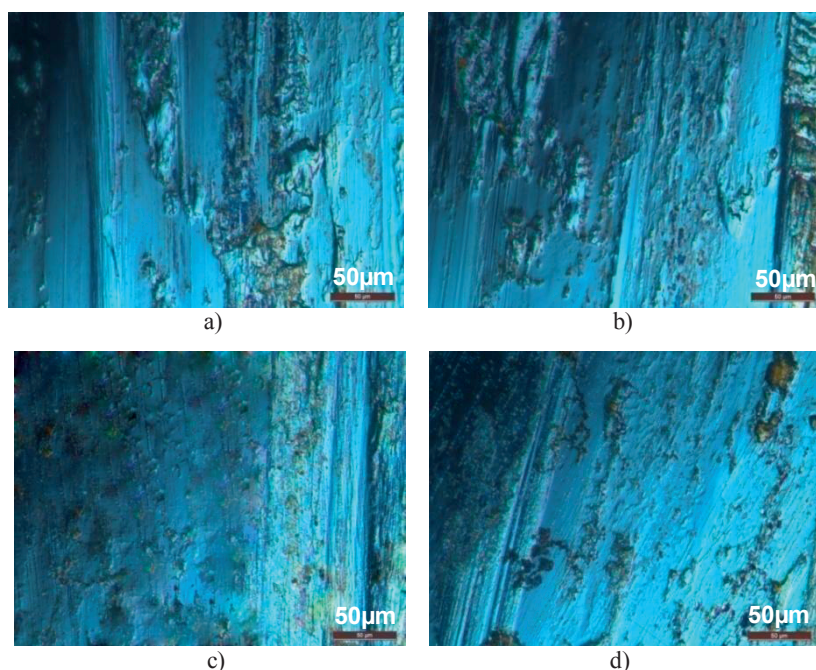
Rys. 4.19. Widok powierzchni śladu wytarcia na powłoce o składzie N5 przy nacisku jednostkowym 10 MPa: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b)

Widok śladów tarcia powstałych na powłokach ze stopu eutektycznego smarowanego olejem glicerynowym przy obciążeniu 20 MPa przedstawiono na rys. 4.20. Powierzchnie tarcia zdecydowanie różnią się od powierzchni przy obciążeniach 3, 7, 10 MPa. Są całkowicie pokryte produktami triboreakcji. Wytworzyła się EWW. Praktycznie całkowicie zanikają bruzdy i rysy (powierzchnie są bardzo gładkie) – rys. 4.20 b. Widać wyraźny spadek chropowatości powierzchni.



Rys. 4.20. Widok powierzchni śladu wytarcia na powłoce o składzie N5 przy nacisku jednostkowym 20 MPa: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b)

Podobne efekty zauważono na powierzchniach tarcia przeciwpróbek współpracujących z powyższymi powłokami przy zadanych obciążeniach jednostkowych, co przedstawiono na zestawieniu zbiorczym pokazanym na rys. 4.21.



Rys. 4.21. Widok powierzchni przeciwpórek po próbach tarcia przy naciskach jednostkowych 3 MPa (a) , 7 MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d)

W przeciwieństwie do powłok w tym przypadku chropowatość powierzchni przeciwpórki jest wyższa po tarcu (przy każdym obciążeniu) niż przed nim. Na ich powierzchniach widoczne są produkty reakcji tribochemicznych. Na powierzchni tarcia przy obciążeniach 3 i 7 MPa (rys. 4.21 a, b) znajdują się miejscowe ślady, natomiast przy obciążeniu 10 i 20 MPa (rys. 4.21 c, d) powierzchnie tarcia całkowicie i szczelnie pokryte są tymi produktami. Powierzchnie tarcia przy obciążeniach 10 i 20 MPa są „gładsze” w porównaniu do powierzchni przy obciążeniach 3 i 7 MPa.

Na podstawie otrzymanych mikrostruktur można stwierdzić, że wraz ze wzrostem obciążenia maleje chropowatość powierzchni tarcia powłok. Powierzchnie tarcia powłok i przeciwpórek pokrywają się produktami triboreakcji. Proces ten nasila się wraz ze wzrostem nacisków jednostkowych. Przy obciążeniu 20 MPa powierzchnie tarcia całkowicie i szczelnie pokryte są produktami triboreakcji.

4.2.4. Pomiar nanotwardości i modułu Younga

Pomiary nanotwardości i modułu Younga pozwoliły określić zmiany właściwości w wyniku utworzenia się EWW w procesie tarcia na powierzchni powłoki napawanej ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu. Pomiaru nanotwardości i modułu Younga dokonano na powierzchni

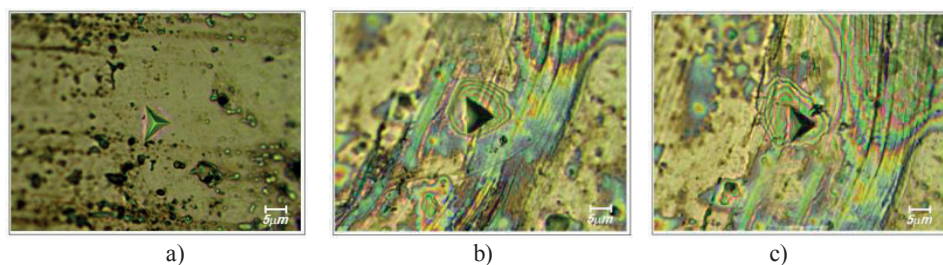
powłok przed i po badaniach tribologicznych. Wyniki pomiarów dla powierzchni tarcia powłoki o składzie N5 po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 20 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym przedstawiono w tabeli 4.1. Z kolei dokumentację pomiarową podano na rys. 4.23 a metalograficzną odcisków na rys. 4.22.

Przed próbami tarcia nanotwardość powłok w analizowanych punktach zmieniała się w zakresie 650–680 HV_{0.02}. Wyniki pomiarów nanotwardości i modułu Younga dla powierzchni powłok po tarcu przedstawiono w tabeli 4.1. Największą nanotwardość otrzymano dla odcisku 1, wynosi ona 1087,1 HV_{0.02}. Moduł Younga również jest największy dla pomiaru w punkcie 1 i wynosi 263,75 GPa. Natomiast najmniejszą nanotwardość i moduł Younga otrzymano dla pomiaru 3. Wynoszą one odpowiednio HV_{0.02}=938,3 i E=231,94 GPa. Analizując dane zawarte w tabeli 4.1, stwierdzono, że wzrostowi nanotwardości powierzchni tarcia towarzyszy wzrost modułu Younga. Nanotwardość i moduł Younga powierzchni tarcia osiągają wyższe wartości niż na powierzchni przed tarcem.

Tab. 4.1. Nanotwardość i moduł Younga powierzchni tarcia powłok ze stopu eutektycznego o składzie N5 po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 20 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym

		Numer odcisku		
		1	2	3
Nanotwardość HV	HV _{0.02}	1087,1	985,25	938,3
Moduł Younga E	GPa	263,75	232,99	231,94
Sila maksymalna F _{max}	mN	200,29	200,85	200,73
Maksymalna głębokość penetracji h _{max}	nm	1003,07	1056,85	1076,19
Głębokość odcisku po odciążeniu h _p	nm	725,90	764,49	789,28

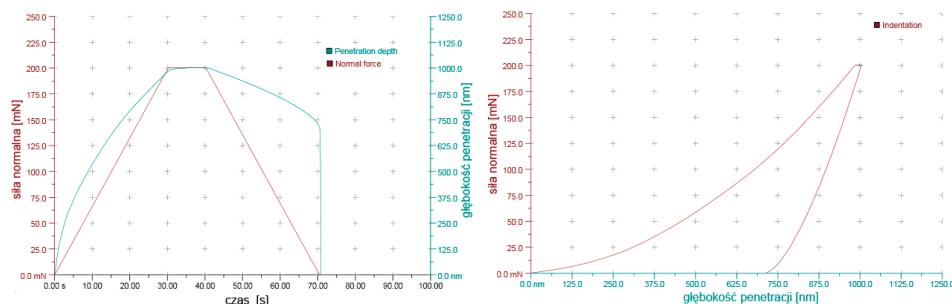
Widoki odcisków wgłębnika pokazano na rysunku 4.22.



Rys. 4.22. Odciski wgłębnika przy pomiarach nanotwardości powierzchni tarcia powłok ze stopu eutektycznego o składzie N5: odcisk 1 (a), odcisk 2 (b), odcisk 3 (c)

Na rys. 4.23 dla odcisku 1 przedstawiono przykładowy wykres zmiany przemieszczenia wgłębnika (głębokości penetracji) w funkcji obciążenia dla

powierzchni powłoki po tarcu. Maksymalna głębokość penetracji wynosi 1003,07 nm, a głębokość odcisku po odciążeniu – 725,90 nm.



Rys. 4.23. Wykres zmiany przemieszczenia wglębnika (głębokości penetracji) w funkcji obciążenia dla odcisku i powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego o składzie N5

Otrzymane wyniki badań wskazują na to, że nanotwardość EWW jest wyższa o ok. 35% w stosunku do nanotwardości powierzchni powłok. Można zatem stwierdzić, że utworzenie EWW wpłynęło na wzrost nanotwardości powierzchni tarcia jak również modułu Younga.

4.2.5. Analiza składu chemicznego XRF

Wstępną analizę składu chemicznego (jakościową i ilościową) powierzchni przeprowadzono za pomocą fluorescencji rentgenowskiej XRF. Spośród dostępnych technik analitycznych spektrometria fluorescencji rentgenowskiej jest bardzo często wybierana do analizy zawartości pierwiastków [78, 95, 195]. Przeprowadzono punktową analizę składu chemicznego powierzchni powłok ze stopu eutektycznego i przeciwpróbek przed i po badaniach tribologicznych przy smarowaniu olejem glicerynowym. W badaniach wykorzystano spektrometr rentgenowski XRF firmy Fischer Fischerscope XDV-SDD. Spektrometr pozwalał na identyfikację pierwiastków od Z=13. Czas analizy w punkcie wynosił 30 sek. Dla każdej powierzchni pomiary były przeprowadzane w trzech punktach. Zawartość pierwiastków w punktach 1, 2, 3 dla powierzchni powłok o składzie N5 (próbki) i stali C45 (przeciwpróbki) przed i po tarcu przy obciążeniach 3, 7, 10, 20 MPa przedstawiono w tabeli 4.2.

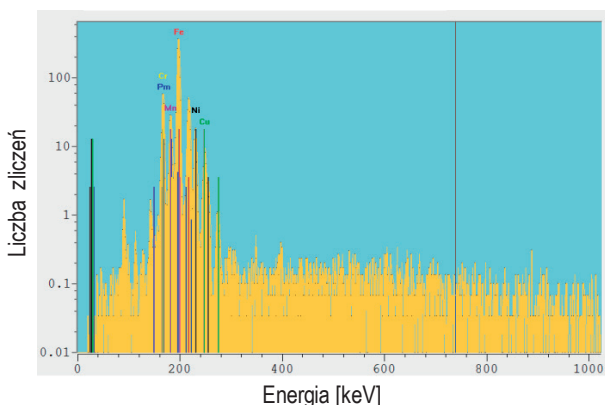
Możliwości pomiarowe spektrometru pozwoliły zidentyfikować takie pierwiastki jak żelazo, miedź, chrom, nikiel i mangan. Porównując dane z tabeli 4.2 przed i po tarcu dla powłoki ze stopu eutektycznego, można zauważyć wzrost zawartości miedzi wraz ze wzrostem obciążenia. Przed tarcem średnia zawartość miedzi z trzech punktów wynosiła 3,49 % mas. Przy obciążeniu 3 MPa – 3,74 % mas., 7 MPa – 4,07 % mas., 10 MPa – 4,37 % mas. a 20 MPa – 5,43 % mas. Zawartość chromu i niklu była nieznacznie wyższa przy naciskach jednostkowych 7, 10 i 20 MPa. Skład chemiczny manganu utrzymuje się na zbliżonym poziomie przed i po tarcu przy wszystkich

obciążeniach, natomiast żelaza spada wraz ze wzrostem nacisków jednostkowych. Dla powierzchni przeciwpróbki zawartość miedzi jest również większa po tarcu i wzrasta wraz ze wzrostem obciążenia. Zawartość chromu i niklu gwałtownie wzrasta przy obciążeniu 20 MPa, żelaza utrzymuje się na zbliżonym poziomie przed i po tarcu przy wszystkich obciążeniach, a manganu jest nieznacznie większa po tarcu. Zwiększona zawartość niektórych pierwiastków może świadczyć o zjawisku przenoszenia materiału z powłoki ze stopu eutektycznego na przeciwpróbkę ze stali C45.

Tab. 4.2. Ilościowa analiza składu chemicznego charakterystycznych obszarów tarcia powłok i przeciwpróbek

Obszar analizy	Próbki (powłoki ze stopu eutektycznego)					Przeciwpróbki (stal C45)				
	Zawartość pierwiastków, % mas.					Zawartość pierwiastków, % mas.				
	Fe	Cu	Cr	Ni	Mn	Fe	Cu	Cr	Ni	Mn
Przed tarcem										
Punkt1	75,8	3,4	8,82	8,42	3,55	99,6	0,016	0,084	–	0,354
Punkt2	76,6	3,54	8,38	8,06	3,40	99,5	0,077	0,058	–	0,405
Punkt3	77,4	3,53	8,16	7,67	3,28	99,5	0,101	0,107	–	0,37
Średnia	76,6	3,49	8,45	8,05	3,41	99,53	0,065	0,083	–	0,376
Po tarcu przy obciążeniu 3 MPa										
Punkt1	76,3	3,8	8,42	8,16	3,32	99,3	0,172	0,072	0,005	0,47
Punkt2	77,2	3,74	8,13	7,60	3,38	99,3	0,153	0,076	–	0,442
Punkt3	76,3	3,69	8,22	8,25	3,54	99,4	0,172	0,051	–	0,399
Średnia	76,6	3,74	8,26	8,00	3,41	99,33	0,166	0,066	0,005	0,437
Po tarcu przy obciążeniu 7 MPa										
Punkt1	75,3	4,03	8,93	8,50	3,21	99,3	0,188	0,072	0,04	0,423
Punkt2	76,0	4,16	8,39	8,08	3,36	99,3	0,199	0,075	–	0,428
Punkt3	73,5	4,01	9,50	9,20	3,79	99,3	0,195	0,078	–	0,413
Średnia	74,93	4,07	8,94	8,59	3,45	99,30	0,194	0,075	0,04	0,421
Po tarcu przy obciążeniu 10 MPa										
Punkt1	74,7	4,08	9,03	8,81	3,39	99,3	0,225	0,072	0,022	0,412
Punkt2	74,8	4,54	8,89	8,48	3,28	99,3	0,219	0,075	–	0,408
Punkt3	75,1	4,49	8,88	8,48	3,05	99,3	0,200	0,072	0,04	0,411
Średnia	74,87	4,37	8,93	8,59	3,24	99,30	0,215	0,073	0,031	0,410
Po tarcu przy obciążeniu 20 MPa										
Punkt1	74,4	5,55	8,61	8,18	3,28	99,0	0,246	0,117	0,138	0,507
Punkt2	73,8	5,32	9,06	8,47	3,35	98,9	0,352	0,157	0,208	0,416
Punkt3	74,0	5,42	8,75	8,64	3,18	99,0	0,275	0,127	0,176	0,469
Średnia	74,07	5,43	8,81	8,43	3,27	98,97	0,291	0,134	0,174	0,464

Przykładowe widmo XRF zarejestrowane z powierzchni tarcia powłoki po badaniach tribologicznych przy smarowaniu olejem glicerynowym i nacisku jednostkowym 20 MPa przedstawia rys. 4.24.



Rys. 4.24. Przykładowe widmo XRF zarejestrowane z powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego po badaniach tribologicznych

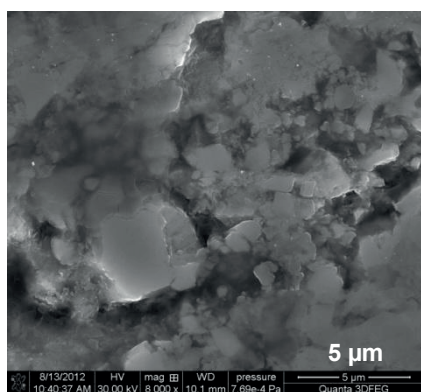
W wyniku przeprowadzonych badań XRF zaobserwowano, że zmienia się skład chemiczny powierzchni tarcia w porównaniu do składu chemicznego powierzchni przed tarciem. Dotyczy to zarówno powierzchni powłok jak i przeciwpróbek. Dla powłok największe zmiany zaobserwowano dla składu chemicznego miedzi i żelaza. Zawartość miedzi wzrasta wraz ze wzrostem obciążenia natomiast żelaza spada. Mniejsze zmiany zarejestrowano dla zawartości chromu i niklu. Ich zawartość jest nieznacznie wyższa przy obciążeniu 7, 10, 20 MPa.

4.2.6. Analiza powierzchni SEM/EDS

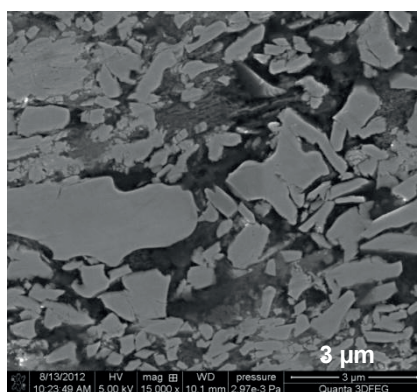
Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej wykonano zdjęcia powierzchni tarcia powłok ze stopu eutektycznego o składzie N5 i przeciwpróbek oraz analizę składu chemicznego przed i po badaniach tribologicznych przy smarowaniu olejem glicerynowym. Zdjęcia powierzchni oraz mikroanalizę rentgenowską EDS przeprowadzono za pomocą wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego typu Quanta 3D FEG firmy FEI współpracującego z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS firmy EDAX TSL z detektorem SDD.

Obserwacje powierzchni tarcia połączone z analizą składu chemicznego stanowią uzupełnienie omówionych wcześniej badań, ułatwiając w znacznym stopniu ich interpretację. Zdjęcia śladów tarcia powstałych na powłokach ze stopu eutektycznego smarowanego olejem glicerynowym przy różnych powiększeniach przedstawiono na rys. 4.25. Powierzchnia tarcia charakteryzuje się budową „płatkowo-warstwową” (rys. 4.25 a-d). Widoczne są różnice w kształcie i wielkości warstw i płatków. Poszczególne warstwy i płatki leżą na różnych poziomach i pokrywają się wzajemnie. Posiadają także widoczne odkształcenia plastyczne. Na rys. 4.25 e można zauważyć odwarstwione struktury wtórne. Przy powiększeniach $\times 200000$, $\times 250000$, $\times 500000$ (rys. 4.25 f-h) widoczne są kuliste

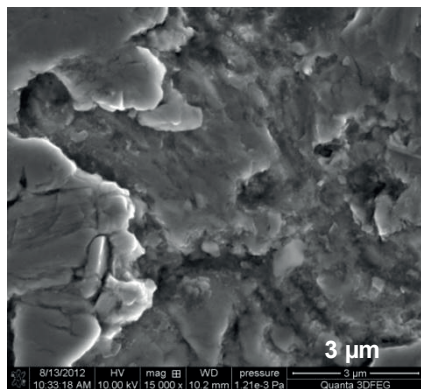
struktury o rozmiarach rzędu 15 nm. Struktury płatkowo-warstwowe tworzą się w procesie eksploatacji pod warunkiem, że elementy węzła tarcia zawierają substancje, które sprzyjają kształtowaniu warstw w wyniku reakcji tribochemicznych (w tym przypadku jest nim powierzchniowo-aktywny środek smarny (olej glicerynowy)). Mogą formować się również wskutek plastyfikacji warstw powierzchniowych. Dochodzi do tego wówczas, gdy sprzyjają temu właściwości samego materiału w cienkich warstwach przypowierzchniowych (niska granica plastyczności lub nanoszenie produktów zużycia na powierzchnię tarcia). „Płatkowo-warstwowa” struktura powierzchni tarcia cechuje się minimalnym zużyciem, ponieważ cienkie warstwy łatwo się odnawiają. Podobne efekty uzyskano w pracy [101].



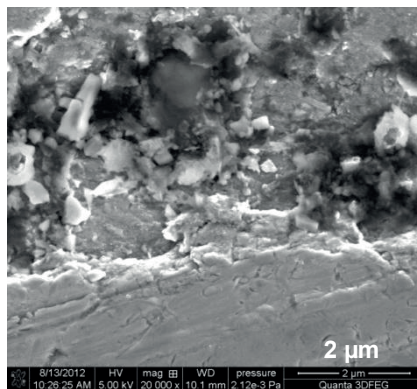
a)



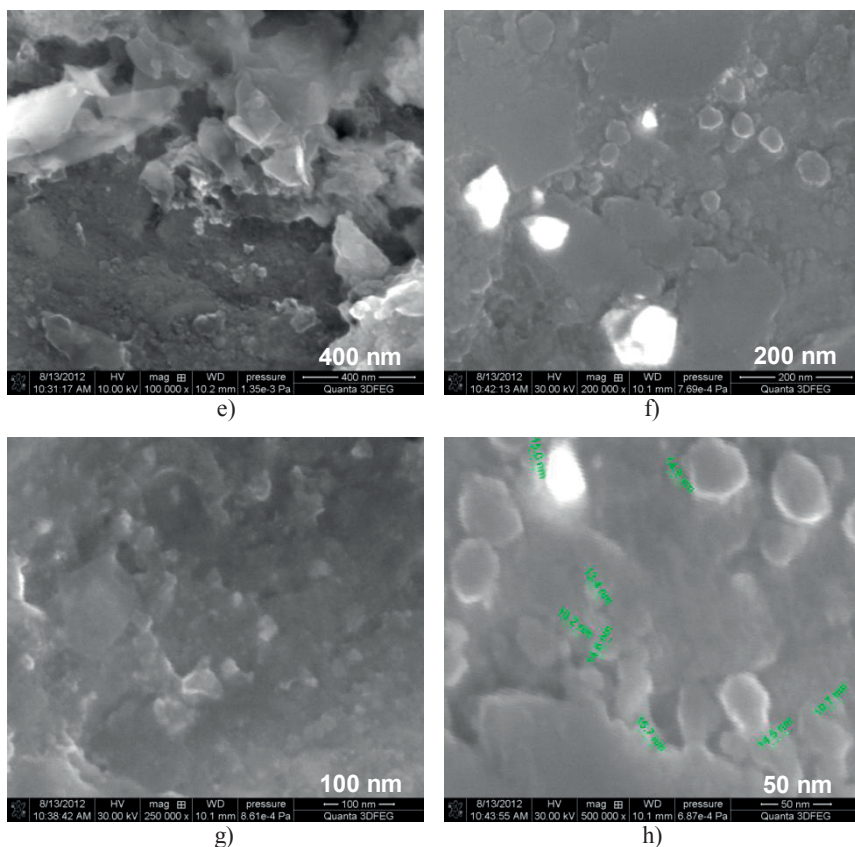
b)



c)

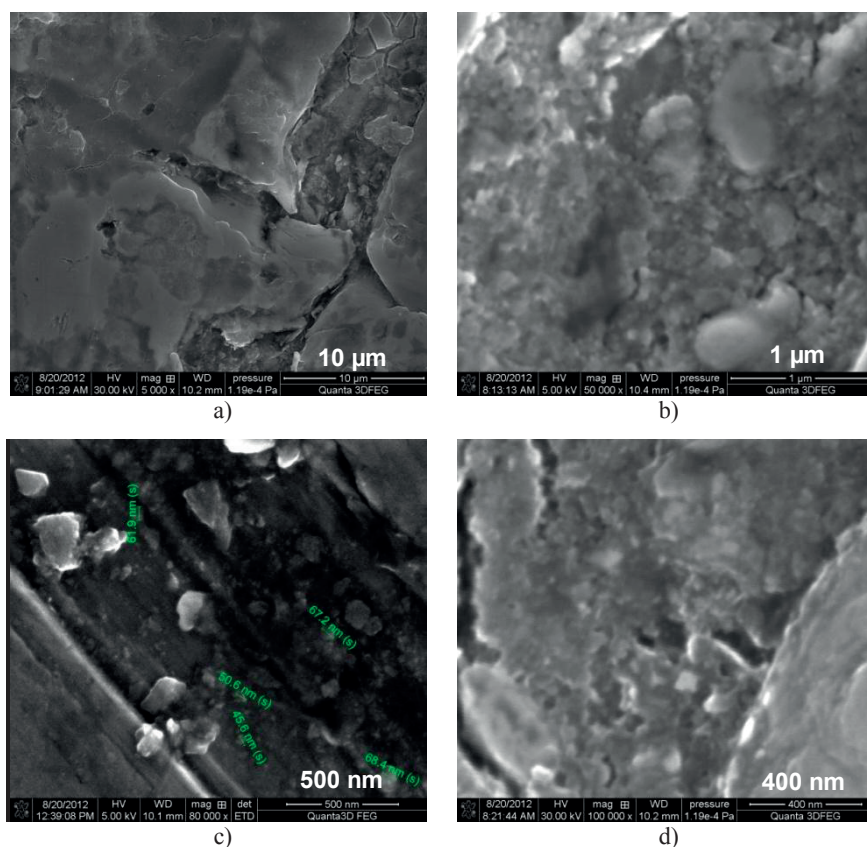


d)



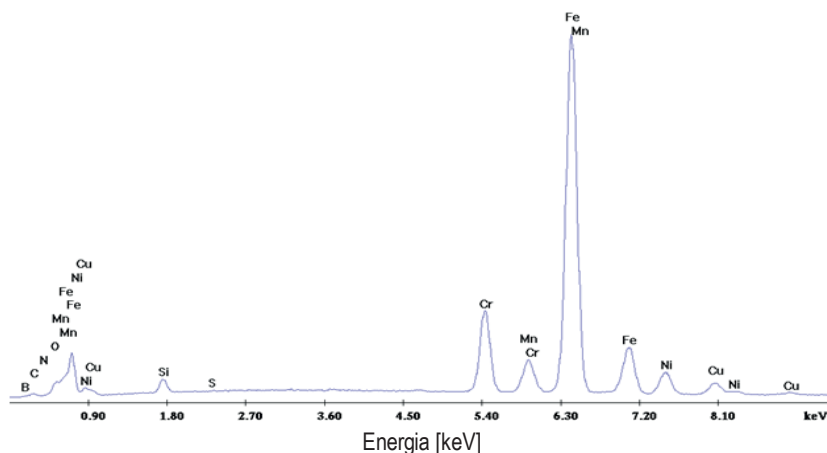
Rys. 4.25. Zdjęcia śladów tarcia powstałych na powłoce ze stopu eutektycznego o składzie N5 przy smarowaniu olejem glicerynowym: pow. $\times 8000$ (a), pow. $\times 15000$ (b) i (c), pow. $\times 20000$ (d), pow. $\times 100000$ (e), pow. $\times 200000$ (f), pow. $\times 250000$ (g), pow. $\times 500000$ (h)

Zdjęcia śladów tarcia powstałych na powierzchniach przeciwpróbek przy różnych powiększeniach przedstawiono na rys. 4.26. Powierzchnia tarcia również posiada budowę płatkowo-warstwową z odkształceniami plastycznymi. Przy dużych powiększeniach zauważalne są struktury kuliste o średnicy rzędu 60 nm.



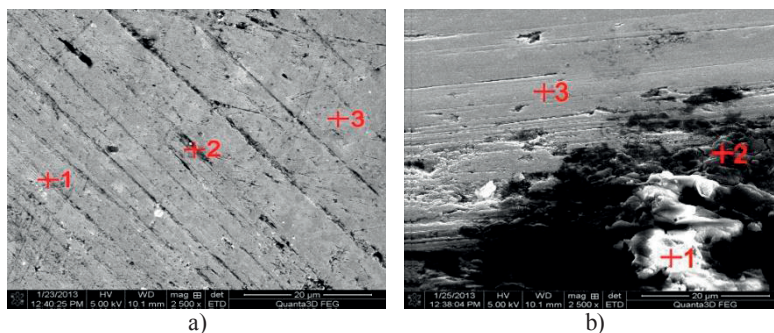
Rys. 4.26. Zdjęcia śladów tarcia powstałych na powierzchniach przeciwpórek (stal C45) przy smarowaniu olejem glicerynowym: pow. $\times 5000$ (a), pow. $\times 50000$ (b), pow. $\times 80000$ (c), pow. $\times 100000$ (d)

W celu określenia zmiany składu chemicznego po tarcu, powierzchnie powłok i przeciwpórek poddano mikroanalizie rentgenowskiej techniką EDS. Badania podzielono na trzy etapy. W pierwszym etapie badań przeprowadzono punktową analizę składu pierwiastkowego (jakościową i ilościową) powierzchni powłok przed tarcem oraz w charakterystycznych miejscach śladu tarcia, a następnie wykonano mapy rozkładu tych pierwiastków. Na początku tego etapu rejestrowano widma EDS. Pozwoliły one na wstępną identyfikację zawartości pierwiastków. Na rys. 4.27 przedstawiono przykładowe widmo EDS zarejestrowane z powierzchni tarcia powłoki po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym. Na powierzchni tarcia stwierdzono obecność: żelaza, manganu, węgla, boru, krzemu, niklu, chromu, miedzi, tlenu, azotu oraz siarki. Tak więc oprócz azotu występują pierwiastki wchodzące w skład powłoki ze stopu eutektycznego.



Rys. 4.27. Widmo EDS zarejestrowane z powierzchni tarcia powłoki po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym

Na rys. 4.28 przedstawiono punkty analizy pierwiastków chemicznych na powierzchni powłoki przed i po tarcu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym. Ich zawartość przedstawia tabela 4.3. Analiza ilościowa wykazała wzrost zawartości boru, węgla, miedzi, niklu i żelaza we wszystkich analizowanych punktach na powierzchni tarcia. Natomiast zawartość pozostałych pierwiastków (chromu, manganu, siarki, krzemu, tlenu i azotu) uległa zmniejszeniu. Zwiększoną ilość węgla można tłumaczyć przemianami węglowodorów podczas procesu tarcia prowadzącymi do powstawania węglików [114]. Z kolei zmniejszenie tlenu powstawaniem związków w wyniku przemian węglowodorów wchodzących w skład oleju glicerynowego, ich reakcjami z warstwami wierzchnimi w strefie tarcia, a następnie redukcją do tlenków [44, 114].

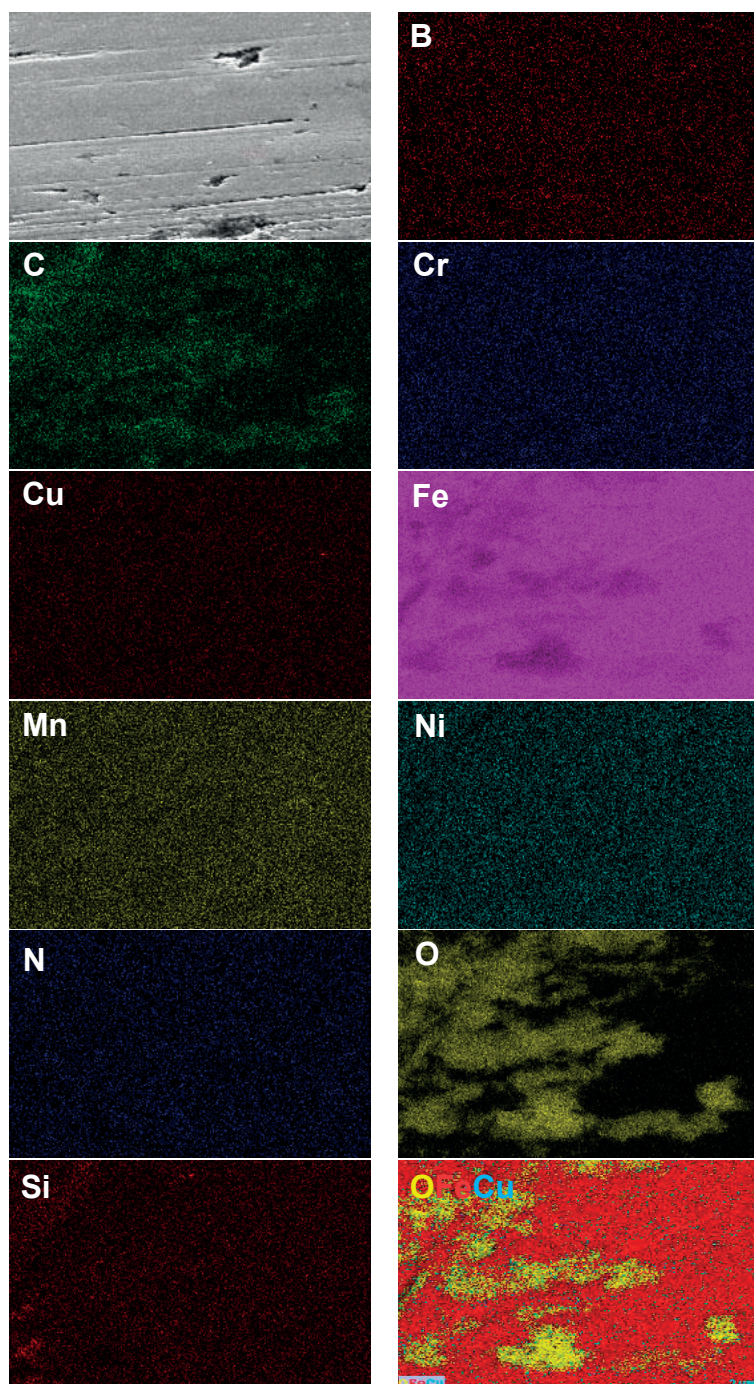


Rys. 4.28. Punkty analizy pierwiastków chemicznych na powierzchni powłoki: przed tarcem (a), po tarcu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym (b)

Tab. 4.3. Zawartość pierwiastków chemicznych na powierzchni powłoki przed i po tarcia przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym (w określonych punktach)

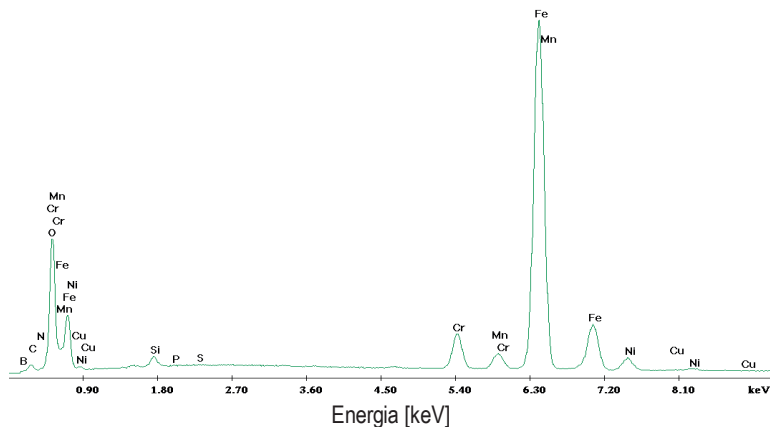
Rodzaj pierwiast.	Punkt 1		Punkt 2		Punkt 3	
	% mas.	% at.	% mas.	% at.	% mas.	% at.
Powierzchnia przed tarcie						
B	2,45	8,46	2,62	10,10	2,24	9,81
C	1,85	5,75	1,65	5,10	0,97	3,83
N	0,89	2,38	1,21	3,22	0,84	2,82
O	10,90	25,44	8,33	19,31	0,00	0,00
Si	1,83	2,71	1,86	2,76	1,85	2,74
S	0,27	0,31	0,24	0,28	0,19	0,27
Cr	9,30	7,37	15,61	11,14	8,44	7,67
Mn	1,61	1,10	2,80	1,89	3,82	3,29
Fe	63,11	42,21	53,30	35,41	69,22	58,59
Ni	4,45	2,83	7,16	5,08	5,83	3,68
Cu	2,51	1,47	2,03	1,19	2,99	2,23
Powierzchnia po tarcu						
B	2,64	10,12	3,27	11,22	2,65	10,19
C	2,92	10,09	2,83	9,82	2,79	9,67
N	0,75	2,23	0,75	2,24	0,77	2,30
O	3,47	8,99	3,40	8,85	3,41	8,87
Si	2,11	2,81	5,04	6,66	2,12	3,57
S	0,11	0,15	0,12	0,15	0,10	0,13
Cr	9,04	7,21	8,98	7,19	8,99	7,19
Mn	3,20	2,41	3,19	2,42	3,13	2,37
Fe	65,31	48,49	65,45	48,77	65,51	48,82
Ni	7,19	5,08	7,21	5,11	8,55	6,88
Cu	3,26	2,13	3,29	2,15	3,32	2,17

Dla zidentyfikowanych pierwiastków wykonano mapy ich rozkładu na powierzchni tarcia. Przykładowe mapy rozkładu pierwiastków dla śladów tarcia powstałych na powłoce przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym przedstawiono na rys. 4.29. Jak widać, rozkład pierwiastków jest bardzo nierównomierny. W niektórych przypadkach występują duże ich skupiska oraz miejsca o bardzo małym zagęszczeniu. Bardzo dobrze jest to widoczne na mapie, gdzie został przedstawiony rozkład dla trzech pierwiastków jednocześnie (OFeCu). Mikroanaliza wykazała, że dla niektórych pierwiastków w miejscach zagęszczonych jest około 90% atomów, w „pustych” tylko około 2–3%, a niekiedy nie ma ich wcale. Dla pozostałych obciążeń rozkład pierwiastków na powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego był również nierównomierny.



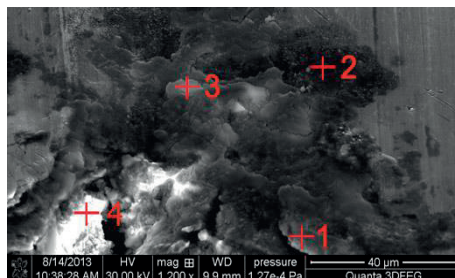
Rys. 4.29. Obraz SEM oraz mapy rozkładu B, C, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, N, O, Si, OFeCu na powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym

W drugim etapie badań przeprowadzono punktową analizę składu chemicznego (jakościową i ilościową) w charakterystycznych miejscach śladu tarcia powierzchni przeciwpróbki (współpracującej z wyżej wymienioną powłoką). Na początku tego etapu, podobnie jak w przypadku powierzchni powłok (etap pierwszy), rejestrowano widma EDS. Pozwoliły one na wstępną identyfikację zawartości pierwiastków. Na rys. 4.30 przedstawiono przykładowe widmo EDS zarejestrowane z powierzchni tarcia przeciwpróbki po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym. Na powierzchni tarcia stwierdzono obecność pierwiastków wchodzących w skład stali C45 oraz dodatkowo bor, tlen, azot i fosfor.



Rys. 4.30. Przykładowe widmo EDS zarejestrowane z powierzchni tarcia przeciwpróbki po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym

Punkty analizy pierwiastków chemicznych na powierzchni tarcia przeciwpróbki pokazano na rys. 4.31. Ich zawartość przedstawiono w tabeli 4.4. Uwagę zwraca obecność boru oraz zwiększona zawartość węgla i miedzi na powierzchni tarcia przeciwpróbki w stosunku do powierzchni przed tarciem. Występuje również duża zawartość tlenu. W punktach 1, 2 i 3 widać wzrost krzemu. Pozostałe pierwiastki odpowiadają składowi stali C45.



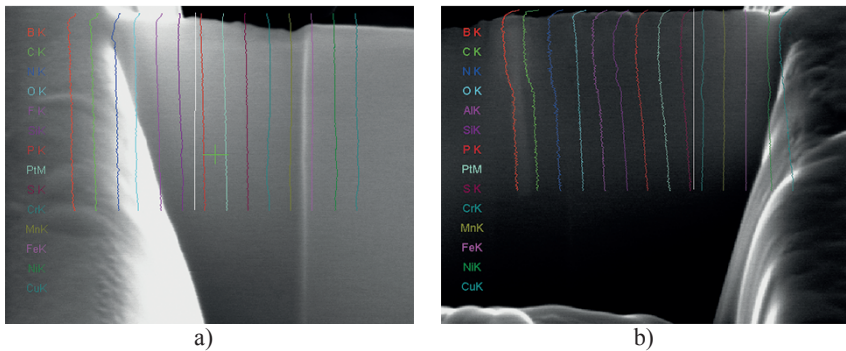
Rys. 4.31. Punkty analizy pierwiastków chemicznych na powierzchni przeciwpróbki po tarcu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym

Tab. 4.4. Zawartość pierwiastków chemicznych na powierzchni przeciwpróbki po tarcu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym

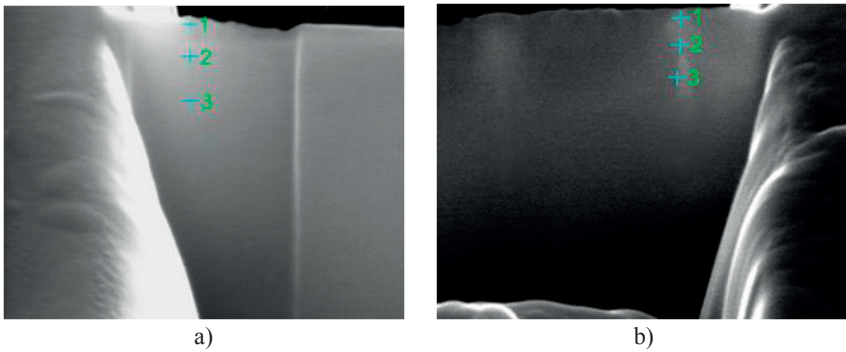
Rodzaj pierw.	Punkt 1		Punkt 2		Punkt 3		Punkt 4	
	% mas.	% at.	% mas.	% at.	% mas.	% at.	% mas.	% at.
Powierzchnia po tarcu								
B	1,30	3,51	0,49	1,87	0,67	2,45	0,64	2,29
C	7,92	22,15	2,71	9,23	4,07	13,38	3,42	10,98
N	0,45	0,93	0,19	0,55	0,22	0,62	0,27	0,74
O	1,84	5,75	8,83	22,58	8,00	19,75	10,38	25,02
P	1,38	2,11	0,54	1,15	0,28	0,58	1,32	2,67
Al	0,65	0,70	0,29	0,44	0,23	0,34	0,10	0,15
Si	1,04	1,08	0,58	0,84	1,66	2,34	0,33	0,46
S	0,12	0,11	0,06	0,08	0,06	0,07	0,07	0,09
Cr	0,04	0,02	0,05	0,04	0,06	0,05	0,05	0,04
Mn	0,38	0,20	0,52	0,39	0,49	0,35	0,50	0,35
Fe	85,22	62,43	85,22	62,43	83,33	58,95	82,56	56,99
Ni	0,18	0,09	0,15	0,10	0,09	0,06	0,16	0,10
Cu	1,95	1,45	0,38	0,25	1,11	0,91	0,62	0,45

W trzeciej fazie badań przeprowadzono głębokościową analizę składu chemicznego powłok i przeciwpróbek. Badania wykonano na przygotowanych lamelach (cienkich foliach). Przeprowadzono głębokościową analizę liniową (jakościową) i punktową (ilościową). Na rys. 4.32 przedstawiono głębokościową analizę składu chemicznego (linową) dla powierzchni powłoki przed tarcem i po badaniach tribologicznych. Można zauważyć różnicę pomiędzy tymi dwoma rozkładami. Dla powierzchni przed tarcem krzywe zawartości mają przebieg zbliżony do linii prostej, co świadczy o stałej zawartości pierwiastków wraz z głębokością. Inny przebieg mają krzywe zawartości po tarcu. Największe zmiany zachodzą w warstwie przypowierzchniowej do głębokości ok. 30 nm od powierzchni. Następnie (już o mniejszej intensywności) do głębokości ok. 200 nm. Największe zmiany występują dla boru, węgla, aluminium, krzemu i miedzi.

Głębokościowa analiza punktowa składu chemicznego dla powłoki została wykonana na głębokości ok. 50 nm (punkt 1), 150 nm (punkt 2) i 300 nm (punkt 3). Na rys. 4.33 przedstawiono miejsca głębokościowej analizy punktowej dla powierzchni powłoki przed i po badaniach tribologicznych. Ich zawartość przedstawia tabela 4.5. Ilościowa analiza wykazała większą zawartość boru, węgla, manganu, miedzi i krzemu po tarcu niż przed tarcem we wszystkich analizowanych punktach. Zawartość boru, węgla i krzemu po tarcu maleje wraz z głębokością. Na uwagę zwraca również brak zawartości tlenu we wszystkich analizowanych punktach.



Rys. 4.32. Głębokościowa analiza liniowa rozkładu pierwiastków powłoki: przed tarcieniem (a) i po badaniach tribologicznych (b)

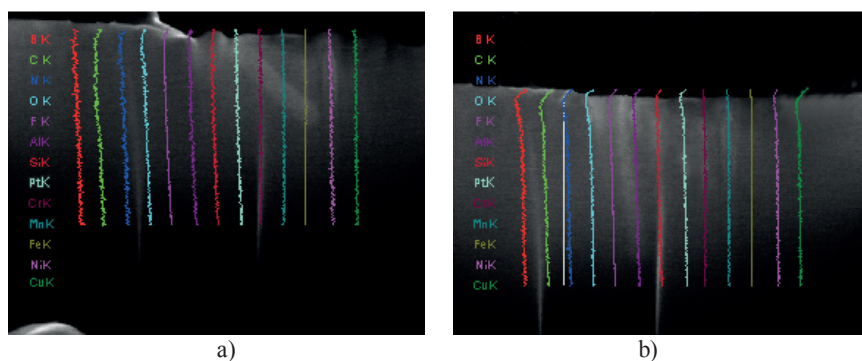


Rys. 4.33. Głębokościowa analiza punktowa rozkładu pierwiastków powłoki przed tarcieniem (a) i po badaniach tribologicznych (b)

Tab. 4.5. Zawartość pierwiastków chemicznych w analizowanych punktach głębokościowej analizy punktowej powłoki (punkty zaznaczone na rys. 4.33)

Rodzaj pierw.	Zawartość pierwiastków przed tarcieniem, % mas			Zawartość pierwiastków po tarceniu, % mas		
	Punkt 1	Punkt 2	Punkt 3	Punkt 1	Punkt 2	Punkt 3
B	1,57	1,13	1,09	2,04	1,91	1,65
C	0,80	0,72	0,64	0,99	0,92	0,80
N	0,60	0,56	0,49	0,28	0,30	0,27
O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P	0,14	0,10	0,08	0,00	0,02	0,00
Si	0,72	1,07	0,87	1,42	1,40	1,19
S	0,04	0,03	0,03	0,00	0,04	0,00
Cr	8,39	8,21	8,98	9,04	8,17	8,72
Mn	3,38	3,35	3,44	3,66	3,66	3,70
Fe	73,75	73,15	73,75	72,85	72,58	72,94
Ni	7,59	7,56	7,03	6,80	7,64	7,29
Cu	2,66	2,81	2,56	3,17	3,37	3,27

Rysunek 4.34 prezentuje lamelę z głębokościowym rozkładem pierwiastków dla przeciwpółki przed tarcieniem i po badaniach tribologicznych.



Rys. 4.34. Obraz lameli z głębokościowym liniowym rozkładem pierwiastków: dla przeciwpółki przed tarcieniem (a), po badaniach tribologicznych (b)

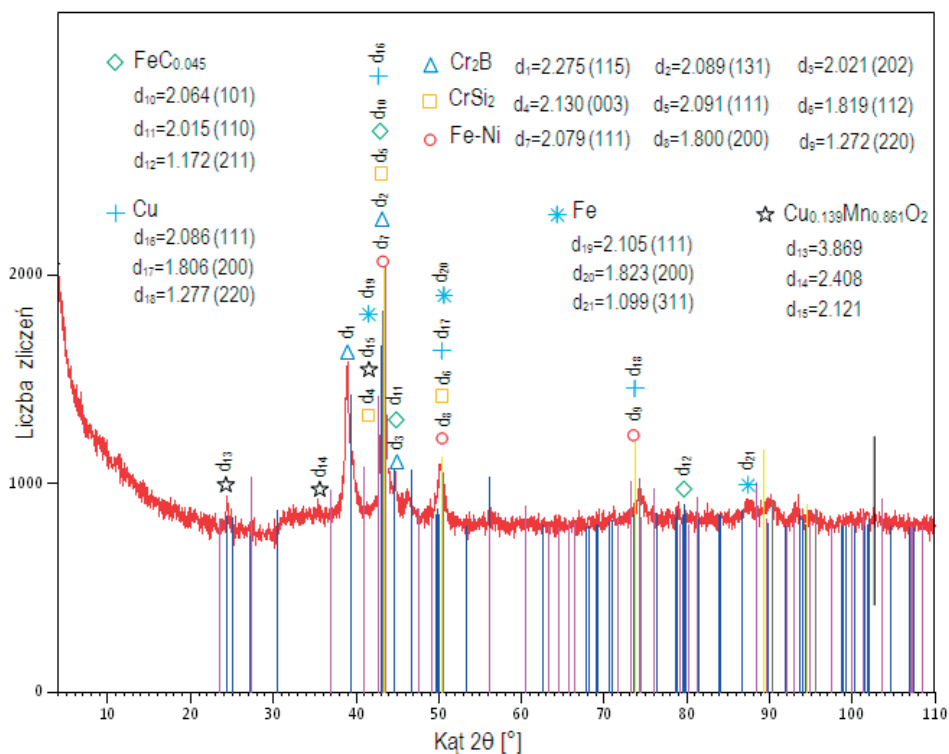
Porównując rys. 4.34 a i b, widać, że po tarcieniu występują istotne zmiany w głębokościowym rozkładzie pierwiastków przeciwpółki w porównaniu z przeciwpółką nie poddaną badaniom tribologicznym. Największe zmiany zauważalne są dla boru, węgla, azotu, tlenu, krzemu i miedzi. Zmiany te zachodzą zdecydowanie na mniejszej głębokości niż w przypadku powłok po badaniach tribologicznych. Może być to spowodowane większą twardością przeciwpółek oraz mniejszą chropowatością powierzchni w porównaniu do powłoki.

Na podstawie otrzymanych wyników SEM/EDX stwierdzono, że w procesie eksploatacji na powierzchni powłok i przeciwpółek tworzy się EWW, która posiada strukturę „płatkowo-warstwową”. Struktury te mogą przyczyniać się do minimalnego tarcia i zużycia. Zmienia się powierzchniowy skład chemiczny. Na powierzchni tarcia zwiększa się zawartość boru, węgla, miedzi, niklu i żelaza natomiast zmniejsza się zawartość chromu, manganu, krzemu, tlenu i azotu. Rozkład pierwiastków na powierzchni tarcia jest nierównomierny. Powstaje widoczna segregacja atomów na powierzchni tarcia. Zmienia się również głębokościowy skład chemiczny po tarcieniu. Największe zmiany zachodzą do głębokości ok. 30 nm od powierzchni. Następnie ich intensywność maleje do głębokości ok. 200 nm. Największe zmiany dotyczą zawartości boru, węgla, aluminium, krzemu i miedzi. Podobne zjawiska zauważono dla powierzchni przeciwpółek.

4.2.7. Rentgenowska analiza fazowa

Badania rentgenograficzne pozwoliły na identyfikację składu fazowego powierzchni powłok i przeciwpółek przed i po badaniach tribologicznych. Wyniki rentgenowskiej analizy jakościowej TWW i EWW powłok i EWW

przeciwpróbek w postaci dyfraktogramów przedstawiono na rys. 4.35–4.37 oraz w tabelach 4.6–4.8. Na rysunku 4.35 przedstawiono dyfraktogramy wraz z dopasowanymi refleksami teoretycznymi otrzymane po analizie powierzchni powłok ze stopu eutektycznego o składzie N5 przed tarcieniem a na rys. 4.36 po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym. Rysunek 4.37 przedstawia dyfraktogramy wraz z dopasowanymi refleksami teoretycznymi otrzymane po analizie powierzchni przeciwpróbek po tarceniu. W tabeli 4.6, 4.7, 4.8 podano (odpowiednio do rysunków 4.35, 4.36 i 4.37) zidentyfikowane związki oraz dane, na podstawie których zostały one określone. Analiza otrzymanych dyfraktogramów potwierdziła występowanie w warstwie wierzchniej kilku faz. Z tego względu analiza tych danych była bardzo trudna i czasochłonna. Trudność analizy spowodowana była głównie występowaniem pików pochodzących od różnych faz w zbliżonych wartościach kątów odbicia.



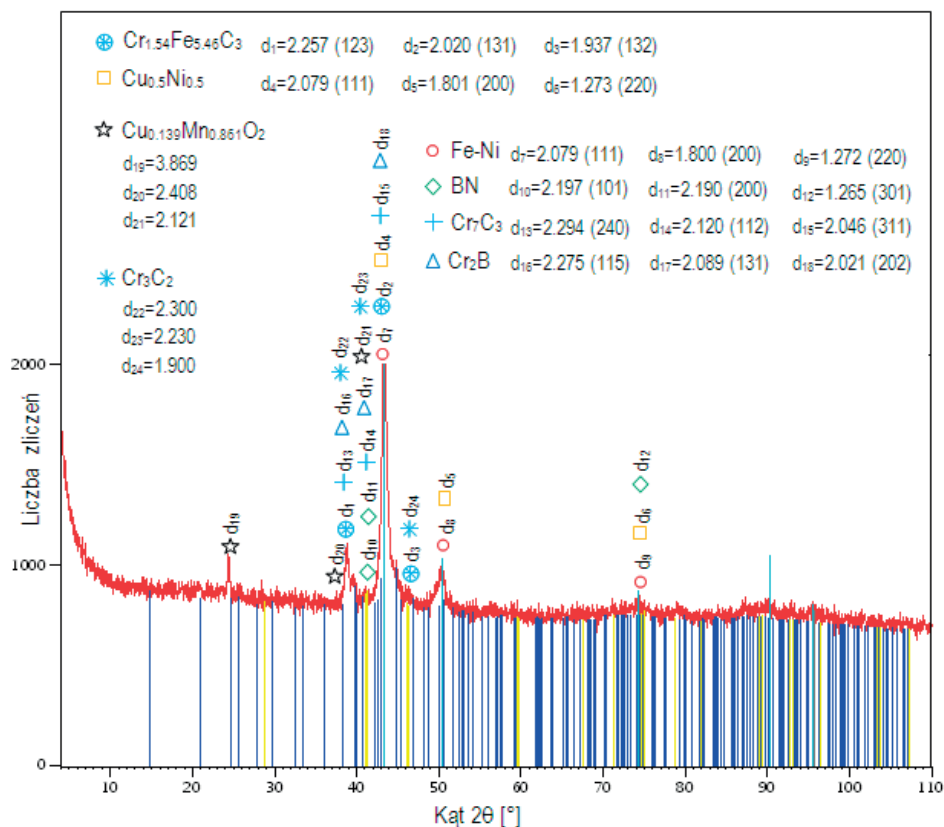
Rys. 4.35. Dyfraktogram wraz z dopasowanymi refleksami teoretycznymi otrzymane po analizie powierzchni powłok ze stopu eutektycznego o składzie N5 przed tarcieniem

Tab. 4.6. Dane zidentyfikowanych związków na podstawie dyfraktogramu otrzymanego po analizie powierzchni powłoki ze stopu eutektycznego o składzie N5 przed tarciami

Nr w bazie ICDD PDF-4+	Wzór chemiczny	Nazwa związku	Parametry sieci [Å]	Kąty [°]
00-047-1417	(Fe, Ni)	Żelazo, nikiel	a=b=c=3.5975	$\alpha=\beta=\gamma=90$
04-007-2490	FeC _{0.045}	Węglik żelaza	a=b=2.8500 c=2.9960	$\alpha=\beta=\gamma=90$
04-003-4131	Cr ₂ B	Borek chromu	a=4.2080 b=7.3200 c=14.5600	$\alpha=\beta=\gamma=90$
00-041-0183	Cu _{0.139} Mn _{0.861} O ₂	Manganian miedzi	Brak danych	Brak danych
03-065-9026	Cu	Miedź	a=b=c=3.6130	$\alpha=\beta=\gamma=90$
04-004-5997	CrSi ₂	Krzemek chromu	a=b=4.4270 c=6.3910	$\alpha=\beta=90$ $\gamma=120$
01-089-4185	Fe	Żelazo	a=b=c=3.6468	$\alpha=\beta=\gamma=90$

Tab. 4.7. Dane zidentyfikowanych związków na podstawie dyfraktogramu otrzymanego po analizie powierzchni powłoki ze stopu eutektycznego o składzie N5 po badaniach tribologicznych

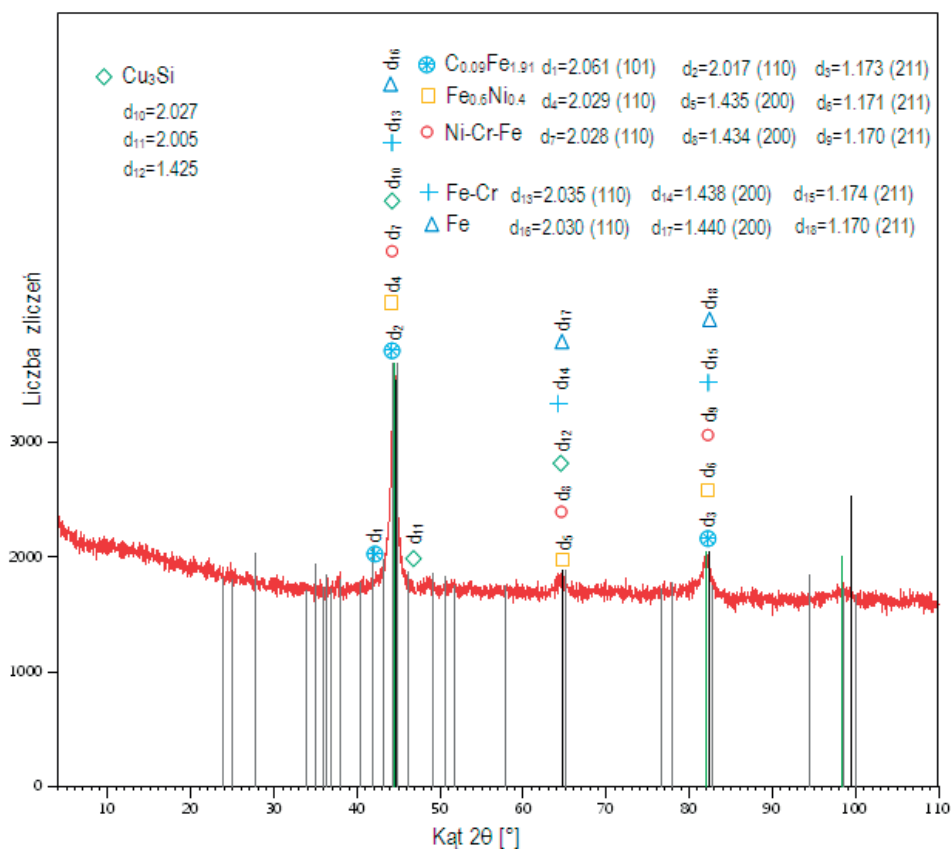
Nr w bazie ICDD PDF-4+	Wzór chemiczny	Nazwa związku	Parametry sieci [Å]	Kąty [°]
00-047-1417	(Fe, Ni)	Żelazo, nikiel	a=b=c=3.5975	$\alpha=\beta=\gamma=90$
01-089-5902	Cr ₇ C ₃	Węglik chromu	a=7.0100 b=12.1420 c=4.5260	$\alpha=\beta=\gamma=90$
04-005-9651	Cr _{1.54} Fe _{5.46} C ₃	Węglik chromu żelaza	a=4.4980 b=6.8980 c=11.9810	$\alpha=\beta=\gamma=90$
04-003-4131	Cr ₂ B	Borek chromu	a=4.2080 b=7.3200 c=14.5600	$\alpha=\beta=\gamma=90$
04-006-6385	Cu _{0.5} Ni _{0.5}	Niklik miedzi	a=b=c=3.6020	$\alpha=\beta=\gamma=90$
00-041-0183	Cu _{0.139} Mn _{0.861} O ₂	Manganian miedzi	Brak danych	Brak danych
01-077-8874	BN	Azotek boru	a=b=4.3800 c=2.5400	$\alpha=\beta=\gamma=90$
00-001-1186	Cr ₃ C ₂	Węglik chromu	Brak danych	Brak danych



Rys. 4.36. Dyfraktogram wraz z dopasowanymi refleksami teoretycznymi otrzymane po analizie powierzchni powłoki ze stopu eutektycznego o składzie N5 po badaniach tribologicznych przy jednostkowym obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym

Tab. 4.8. Dane zidentyfikowanych związków na podstawie dyfraktogramu otrzymanego po analizie powierzchni przeciwpróbki po badaniach tribologicznych

Nr w bazie ICDD PDF-4+	Wzór chemiczny	Nazwa związku	Parametry sieci [Å]	Kąty [°]
00-059-0263	Cu_3Si	Krzemek miedzi	Brak danych	Brak danych
00-034-0396	Fe-Cr	Żelazo-chrom	$a=b=c=2.8760$	$\alpha=\beta=\gamma=90$
00-044-1292	$\text{Fe}_{1.91}\text{C}_{0.09}$	Węglik żelaza	$a=b=c=2.8540$	$\alpha=\beta=\gamma=90$
00-001-1262	Fe	Żelazo	$a=b=c=2.8570$	$\alpha=\beta=\gamma=90$
04-004-8843	$\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$	Niklik żelaza	$a=b=c=2.8700$	$\alpha=\beta=\gamma=90$
00-035-1375	Ni-Cr-Fe	Nikiel-chrom- żelazo	$a=b=c=2.8673$	$\alpha=\beta=\gamma=90$



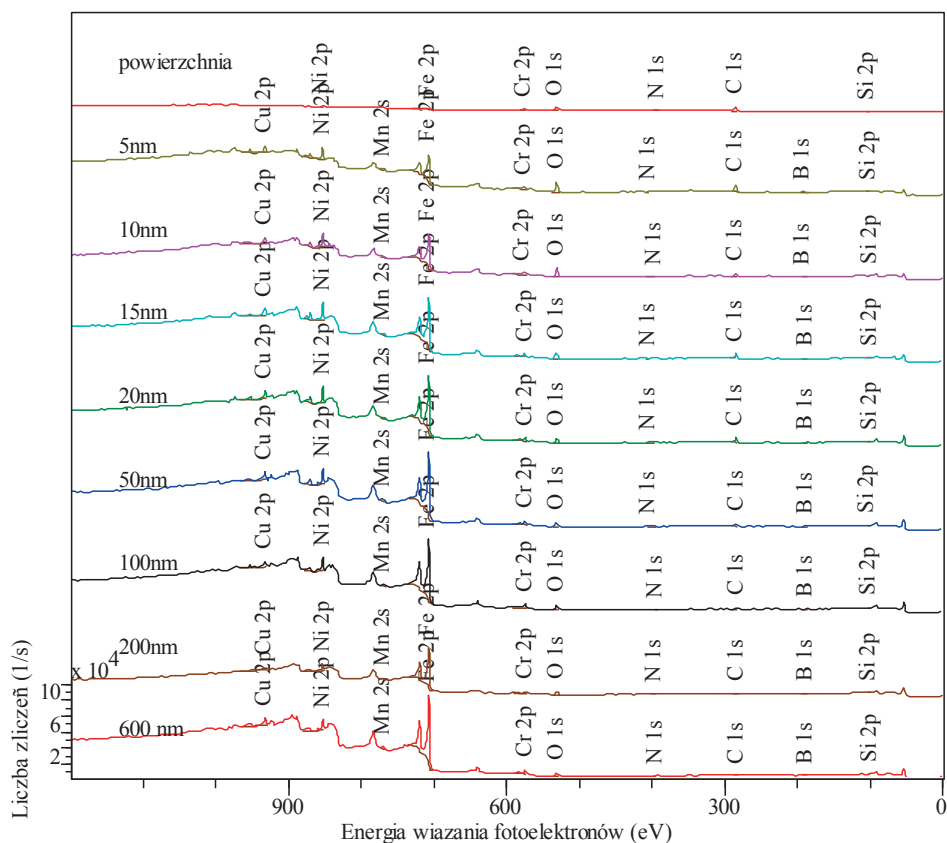
Rys. 4.37. Dyfraktogram otrzymany po analizie powierzchni przeciwpróbki po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 10 MPa z dopasowanymi refleksami teoretycznymi

Badania składu fazowego powłoki przed tarcieniem wykazały, że na jej powierzchni występują następujące fazy: γ -(Fe, Ni), $\text{FeC}_{0.045}$, Cr_2B , $\text{Cu}_{0.139}\text{Mn}_{0.861}\text{O}_2$, Cu, CrSi_2 , α -Fe (rys. 4.35 i tabela 4.6), natomiast po tarcu fazy: γ -(Fe, Ni), Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , $\text{Cr}_{1.54}\text{Fe}_{5.46}\text{C}_3$, Cr_2B , $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$, $\text{Cu}_{0.139}\text{Mn}_{0.861}\text{O}_2$, BN (rys. 4.36 i tabela 4.7). Z analizy danych zawartych na rys. 4.37 i w tabeli 4.8 wynika, że na powierzchni przeciwpróbki po tarcu znajdują się: Cu_3Si , Fe-Cr, $\text{Fe}_{1.91}\text{C}_{0.09}$, Fe, $\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ i Ni-Cr-Fe. Jak widać, na powierzchni powłoki po tarcu pojawiają się proste i złożone węgliki chromu oraz borek i azotek, które są odporne na ścieranie.

Na podstawie otrzymanych wyników badań rentgenowskiej analizy fazowej można stwierdzić, że w procesie tarcia zachodzą zmiany warstwy wierzchniej powłok oraz przeciwpróbek. TWW przekształca się w EWW. Potwierdzeniem tego jest jakościowa zmiana składu fazowego warstwy wierzchniej po tarcu.

4.2.8. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS

Przeprowadzone badania XRF, SEM/EDX, XRD pokazują, że w procesie tarcia zmienia się skład chemiczny i fazowy EWW. Jednak nie dają one jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, w jakiej postaci i na jakiej głębokości znajdują się pierwiastki w warstwie wierzchniej. W tym celu przeprowadzono badania z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS. Badaniom poddano powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu o składzie N5 po badaniach tribologicznych przy smarowaniu olejem glicerynowym. Widma XPS rejestrowano na powierzchni i po trawieniu jonowym na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200 i 600 nm. Na powierzchni i na każdej głębokości rejestrowano dwa rodzaje widm fotoelektronów: widma przeglądowe i widma szczegółowe wybranych pierwiastków. Na tej podstawie uzyskano informacje na temat struktury chemicznej poszczególnych pierwiastków znajdujących się w warstwie przypowierzchniowej. Prawdopodobne struktury chemiczne określano na podstawie zarejestrowanych energii wiązań wykorzystując dane literaturowe [182–184]. Na rys. 4.38 przedstawiono zbiorcze widma przeglądowe XPS zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm po tarcu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym.

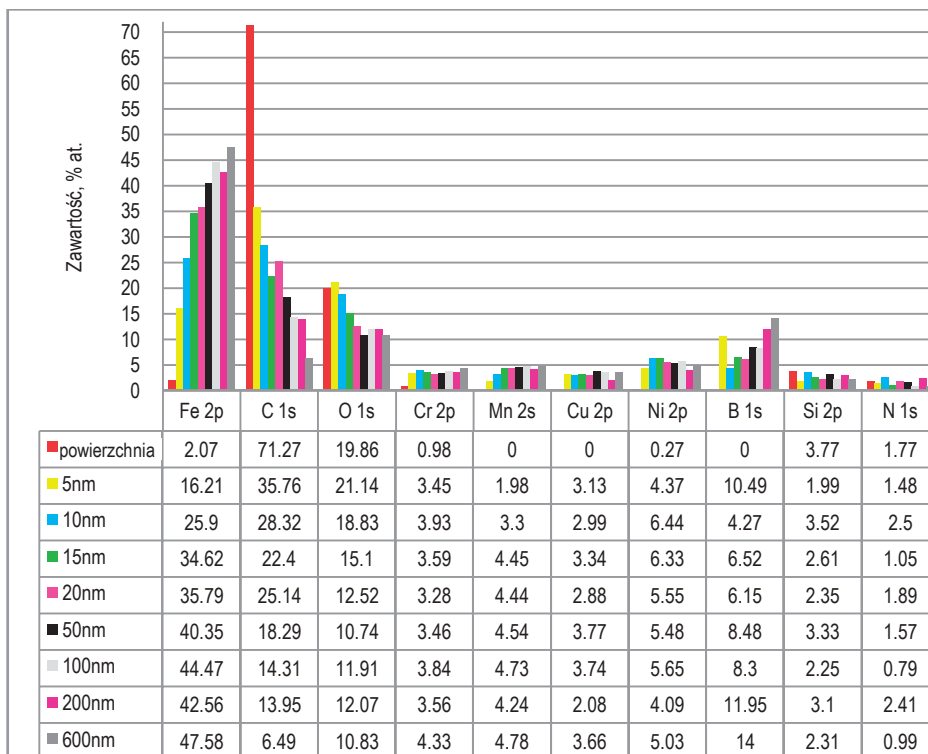


Rys. 4.38. Zbiorcze widma przeglądowe XPS zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm po tarcu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym

Widmo XPS zarejestrowane na powierzchni znacznie różni się od pozostałych. W widmie tym nie zaobserwowano linii spektralnych dla boru B 1s, manganu Mn 2s, miedzi Cu 2p i azotu N 1s. Pomiedzy widmami zarejestrowanymi na poszczególnych głębokościach również widoczne są różnice. W widmach tych obserwuje się linie spektralne charakterystyczne dla pierwiastków wchodzących w skład powłoki otrzymanej ze stopu eutektycznego (Fe, C, B, Cr, Ni, Si, Cu) oraz linie pochodzące od tlenu i azotu. Linie manganu Mn 2s pokrywają się z liniami Augera żelaza i są trudne do interpretacji. Postać linii spektralnej żelaza Fe 2p wskazuje na to, że występuje ono w postaci metalicznej oraz tlenków żelaza. Z kolei z linii spektralnych węgla C 1s wynika, że pierwiastek ten znajduje się w formie węglików. Linie boru B 1s wskazują, że występuje on w postaci tlenków boru i borków. Chrom Cr 2p występuje w postaci metalicznej, tlenków i węglików chromu. Krzem Si 2p w formie metalicznej oraz tlenków krzemu. Nikiel Ni 2p w stanie metalicznym i tlenków niklu. Natomiast linie spektralne tlenu O 1s

wskazują, że występuje on w formie tlenków, zaś azotu N 1s w postaci azotków i tlenków azotu.

W wyniku analizy określono procentowy udział masowy i atomowy poszczególnych pierwiastków. Na rysunku 4.39 została przedstawiona zawartość atomowa pierwiastków chemicznych na powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego oraz na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm.

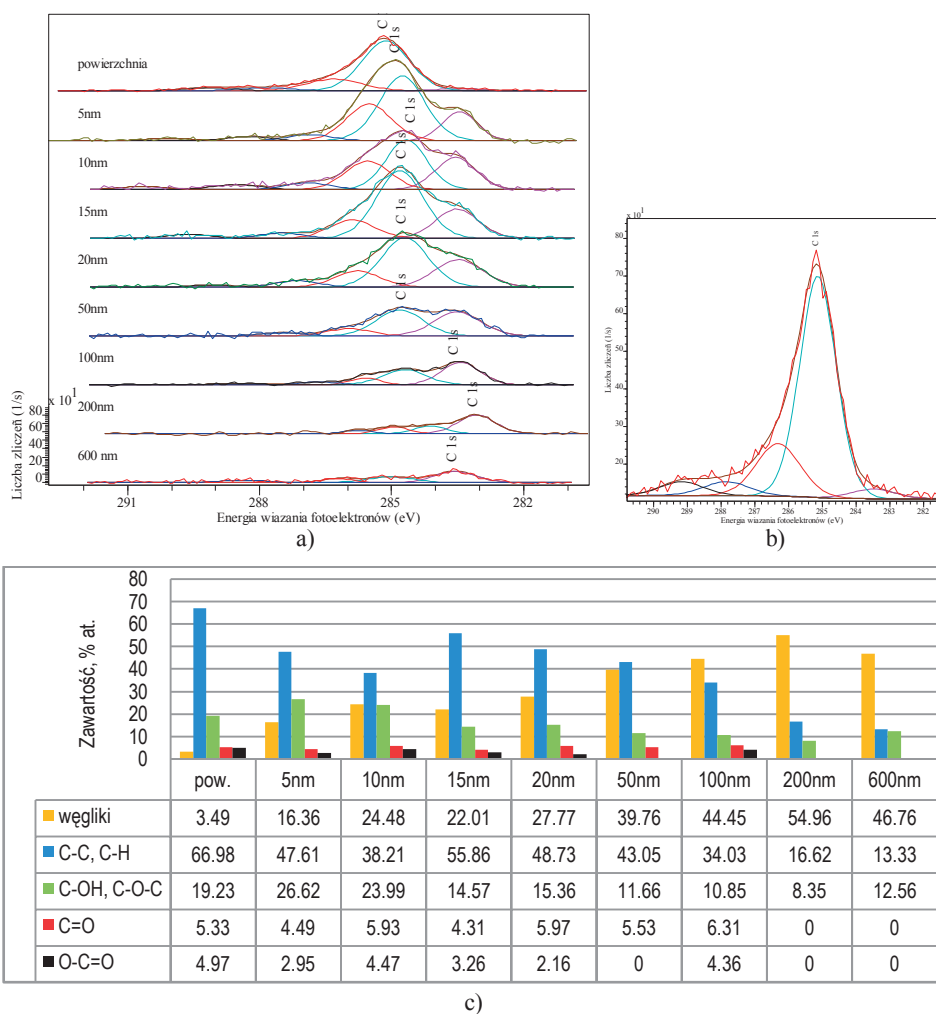


Rys. 4.39. Zawartość pierwiastków chemicznych na powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego oraz na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm, wyrażona w % atomowych

Analizując zawartość pierwiastków na podstawie rys. 4.39, widać, że węgiel występuje w dużej ilości na powierzchni (71,27 % at.). Następnie jego zawartość spada. Na głębokości 600 nm wynosi 6,49 % at. Podobnie kształtuje się zawartość tlenu. Na powierzchni wynosi 19,86 % at. Na głębokości 5 nm wzrasta do 21,14 % at., a następnie spada, osiągając na głębokości 600 nm zawartość 10,83 % at. Zawartość krzemu również jest największa na powierzchni 3,77 % at., jest także wysoka na głębokości 10 nm (3,52 % at.), 50 nm (3,33 % at.) i 200 nm (3,1 % at.). Jego zawartość zmniejsza się wraz z głębokością. Na głębokości 600 nm wynosi 2,31 % at. Zupełnie inaczej przedstawia się zawartość żelaza. Na powierzchni jest stosunkowo niska i wzrasta wraz z głębokością. Na powierzchni wynosi 2,07 % at. a na głębokości

600 nm aż 47,58 % at. W przypadku chromu i niklu zawartość na powierzchni jest śladowa. Następnie na głębokości 5 nm wzrasta i utrzymuje się na zbliżonym poziomie. Zawartość chromu zmienia się w przedziale 3,28–4,33 % at. a niklu 4,09–6,44 % at. Manganu, miedzi i boru na powierzchni nie zaobserwowano. Na głębokości 5 nm zawartość boru gwałtownie rośnie – 10,49 % at. Na głębokości 10 nm spada do 4,27 % at., a następnie wzrasta, osiągając 14 % at. na głębokości 600 nm. W przypadku manganu na głębokości 5 nm zawartość wynosi 1,98 % at., na głębokości 10 nm – 3,3 % at. Na pozostałych głębokościach utrzymuje się na zbliżonym poziomie, czyli 4,24–4,78 % at. Zawartość miedzi na głębokości 5 nm wynosi 3,13 % at. Na pozostałych głębokościach zmienia się w przedziale 2,08–3,77 % at.

W celu uzyskania informacji o otoczeniu chemicznym pierwiastków wchodzących w skład produktów przemian tribochemicznych (obecnych na powierzchni i w warstwach przypowierzchniowych powłoki) przeprowadzono szczegółową analizę widm XPS na powierzchni i po każdym trawieniu jonowym. Rodzaj połączeń chemicznych poszczególnych pierwiastków identyfikowano w oparciu o analizę energii wiązań określanych na podstawie charakterystyk fotoelektronów. Przeprowadzona analiza dostarczyła również informacji o ich zawartości. Na rys. 4.40 przedstawiono widma szczegółowe XPS dla fotoelektronów węgla C 1s (a) oraz zawartość poszczególnych struktur (c) zarejestrowanych na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200 i 600 nm a także dekonwolucje pasma fotoelektronów C 1s zarejestrowanego na powierzchni (b). W wyniku przeprowadzonej dekonwolucji głównego pasma C 1s zaobserwowano pięć pików. Na powierzchni najwyższą intensywnością sygnału charakteryzują się piki przy 285,1 eV i 286,3 eV. Sygnał przy energii 285,1 eV jest charakterystyczny dla wiązania C-C i C-H. Natomiast przy 286,3 eV odpowiada wiązaniom C-OH i C-O-C. Dwa kolejne piki, o mniejszej intensywności sygnału, zostały zarejestrowane przy energiach 287,8 eV i 289,2 eV. Energia 287,8 eV jest charakterystyczna dla wiązania C=O, natomiast 289,2 eV dla węgla występującego w grupie związanego z dwoma atomami tlenu O-C=O [121]. Zlokalizowany został również pik o energii 283,5 eV. Jest to energia charakterystyczna dla węglików metali. Świadczy to o ich obecności w mieszaninie produktów przemian tribochemicznych [46].



Rys. 4.40. Widma szczegółowe XPS fotoelektronów węgla C 1s zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów C 1s z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c)

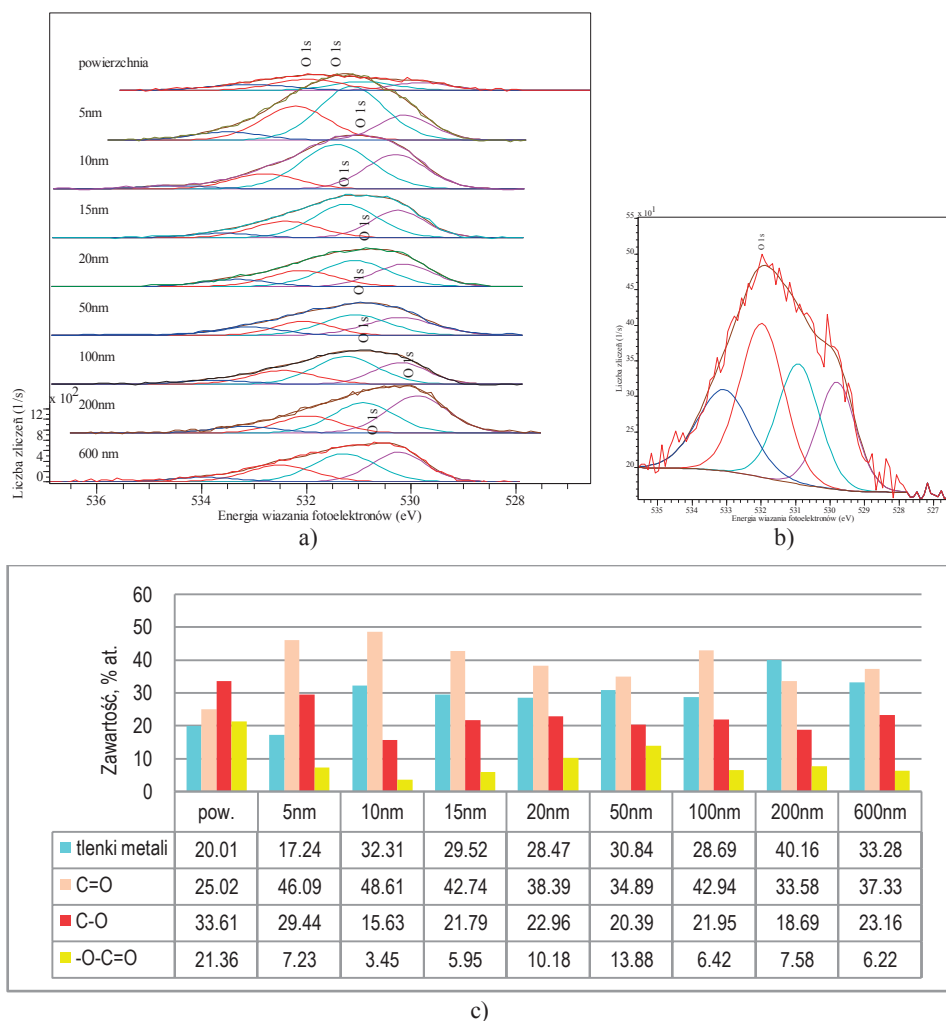
Na powierzchni zawartość węglików jest niewielka (3,49 % at.), ale już na głębokości 5 nm ich zawartość wzrasta do 16,36 % at. Zawartość węglików rośnie do głębokości 200 nm, osiągając 54,96 % at. Następnie zaczyna spadać. Na głębokości 600 nm wynosi 46,76 % at. Na głębokości 200 nm zidentyfikowano węgliki Cr_7C_3 . Na pozostałych głębokościach i na powierzchni występują węgliki Fe_3C i SiC . Zawartość C-C i C-H największa jest na powierzchni (66,98 % at.) i maleje wraz z głębokością. Na głębokości 600 nm wynosi 13,33 % at. Podobnie kształtuje się zawartość C-OH i C-O-C. Z tą

różnicą, że największa zawartość występuje na głębokości 5 nm (26,62 % at.) i maleje wraz z głębokością do 200 nm (8,35 % at.). Zawartość C=O oraz O-C=O na powierzchni i na poszczególnych głębokościach jest na zbliżonym poziomie. Zanikają na głębokości 200 nm.

Przy kolejnych cyklach trawienia można zauważyć zanikanie i przemieszczanie pasma węgla w stronę niższych energii wiązań. Można to tłumaczyć tworzeniem przez węgiel wiązań o coraz mniejszej polarności. Zanikanie pasm charakterystycznych dla organicznych związków węgla po kilku cyklach trawienia może świadczyć o tym, że warstwa tych związków jest bardzo cienka. Warstwa wierzchnia powłoki jest bardzo reaktywna i reaguje ze związkami znajdującymi się w jej otoczeniu, stąd obecność związków organicznych [116].

Rys. 4.41 przedstawia widma szczegółowe XPS dla fotoelektronów tlenu O 1s (a) i zawartość poszczególnych struktur (c) zarejestrowanych na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm oraz wynik dekonwolucji pasma fotoelektronów O 1s zarejestrowanego na powierzchni (b). Na podstawie dekonwolucji pasma dopasowano cztery piki, którym można przypisać różne stany chemiczne tlenu. Pik o energii ok. 529.8 eV związany jest z obecnością tlenków metali. Sygnał o energii 530,9 eV odpowiada strukturom o wiązaniu C=O. Energia wiązania 532 eV jest charakterystyczna dla struktur C-O. Widoczny jest również pik o energii 533,1 eV charakterystyczny dla wiązania -O-C=O.

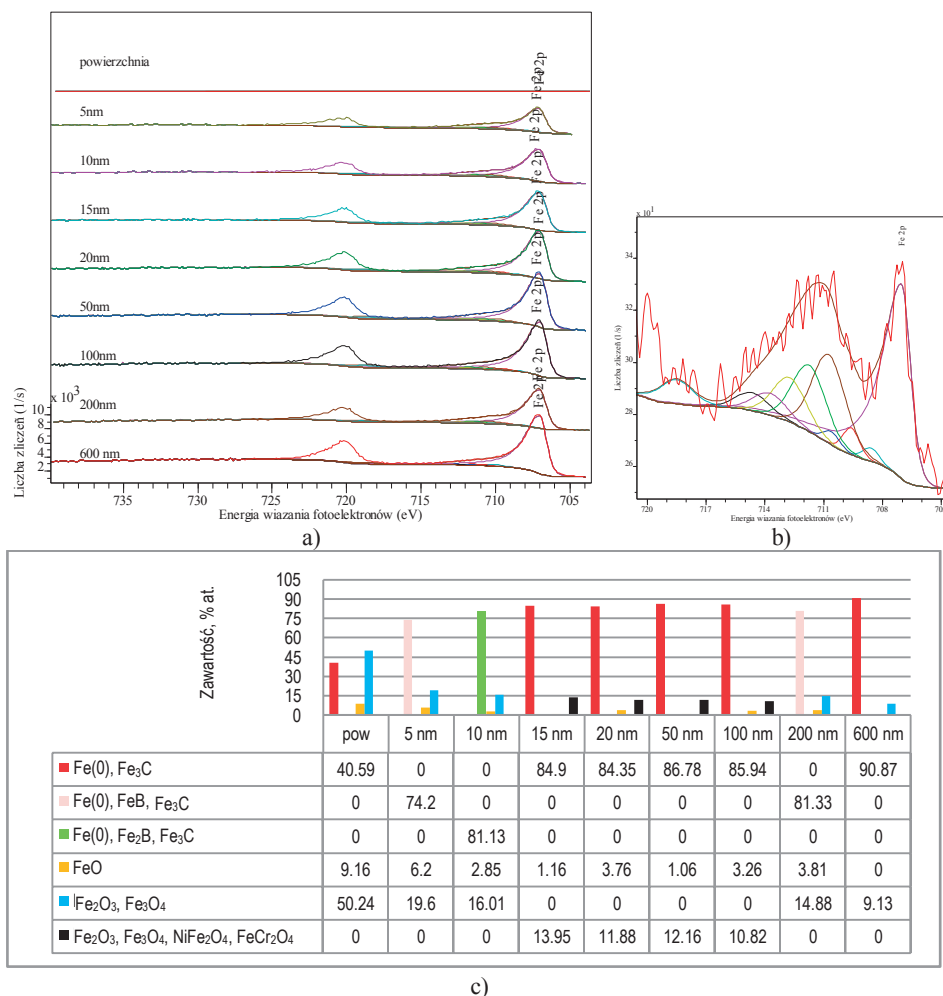
Zawartość tlenków metali wraz z głębokością zmienia się skokowo. Na powierzchni wynosi 20,01 % at., po czym na głębokości 5 nm spada do 17,24 % at. Na głębokości 10 nm wzrasta do 32,31 % at. i utrzymuje się na zbliżonym poziomie do 100 nm. Następnie przy 200 nm wzrasta do 40,16 % at. i znowu spada na głębokości 600 nm do 33,28 % at. Skokowo zmienia się również zawartość C=O. Największa jest na głębokości 10 nm (48,61 % at.), a najmniejsza na powierzchni (25,02 % at.). Zawartość C-O maleje od powierzchni (25,02 % at.) do głębokości 10 nm (15,63 % at.). Następnie na głębokości 20 nm wzrasta do 21,79 % at. i utrzymuje się na zbliżonym poziomie na pozostałych głębokościach. Z kolei zawartość -O-C=O jest największa na powierzchni (21,36 % at.). Na głębokości 5 nm spada do 7,23 % at. i utrzymuje się na zbliżonym poziomie do głębokości 600 nm. Wyjątek stanowi głębokość 20 nm (10,18 % at.) i 50 nm (13,88 % at.).



Rys. 4.41. Widma szczegółowe XPS fotoelektronów tlenu zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów O 1s z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c)

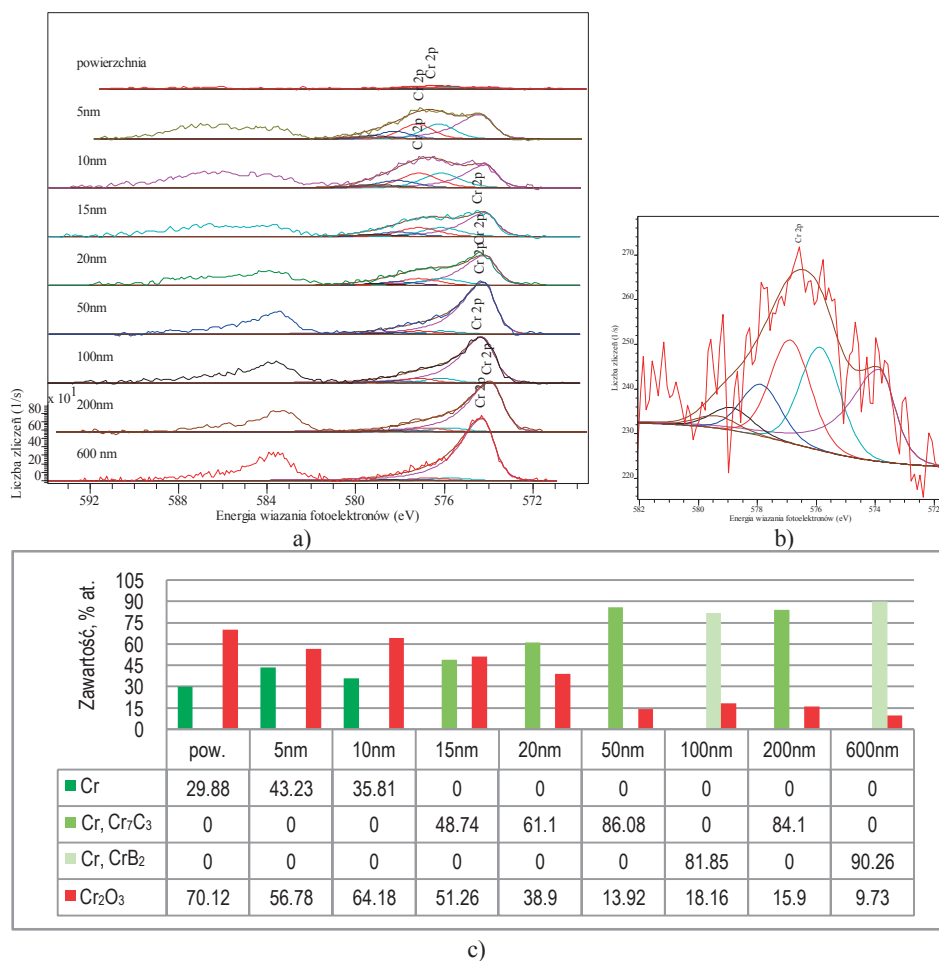
Widma szczegółowe XPS dla fotoelektronów żelaza Fe 2p (a) oraz zawartość poszczególnych struktur (c) zarejestrowanych na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm a także dekonwolucje pasma fotoelektronów Fe 2p zarejestrowanych na powierzchni (b) przedstawiono na rys. 4.42. W widmie można wyróżnić dwa pasma. Pasma te miały złożony charakter i mogły się na nie składać sygnały charakterystyczne dla żelaza w postaci metalicznej, borków, węglików i tlenków. Na powierzchni zarejestrowano pik o energii 707 eV charakterystyczny dla żelaza w postaci metalicznej i węgla

żelaza Fe_3C . Sygnały o energiach wiązania 708,6; 709,6; 710,6; 714,6 eV można przypisać dla żelaza Fe(II) , co wskazuje na obecność tlenków żelaza FeO . Piki o energiach 710,7; 711,7; 712,7; 713,7; 718,5 eV odpowiadają Fe(III) , co świadczy o obecności Fe_2O_3 i Fe_3O_4 . Zawartość żelaza w postaci metalicznej oraz Fe_3C rośnie od powierzchni. Na głębokości 5 nm i 200 nm występuje dodatkowo węgiel boru FeB , a na głębokości 10 nm – Fe_2B . Największa zawartość tlenków FeO znajduje się na powierzchni – 9,16 % at. i maleje wraz z głębokością. Podobnie zmienia się zawartość Fe_2O_3 i Fe_3O_4 . Na powierzchni jest największa (50,24 % at.) i maleje wraz z głębokością. Na głębokościach 15–100 nm dodatkowo pojawia się NiFe_3O_4 i FeCr_2O_4 .



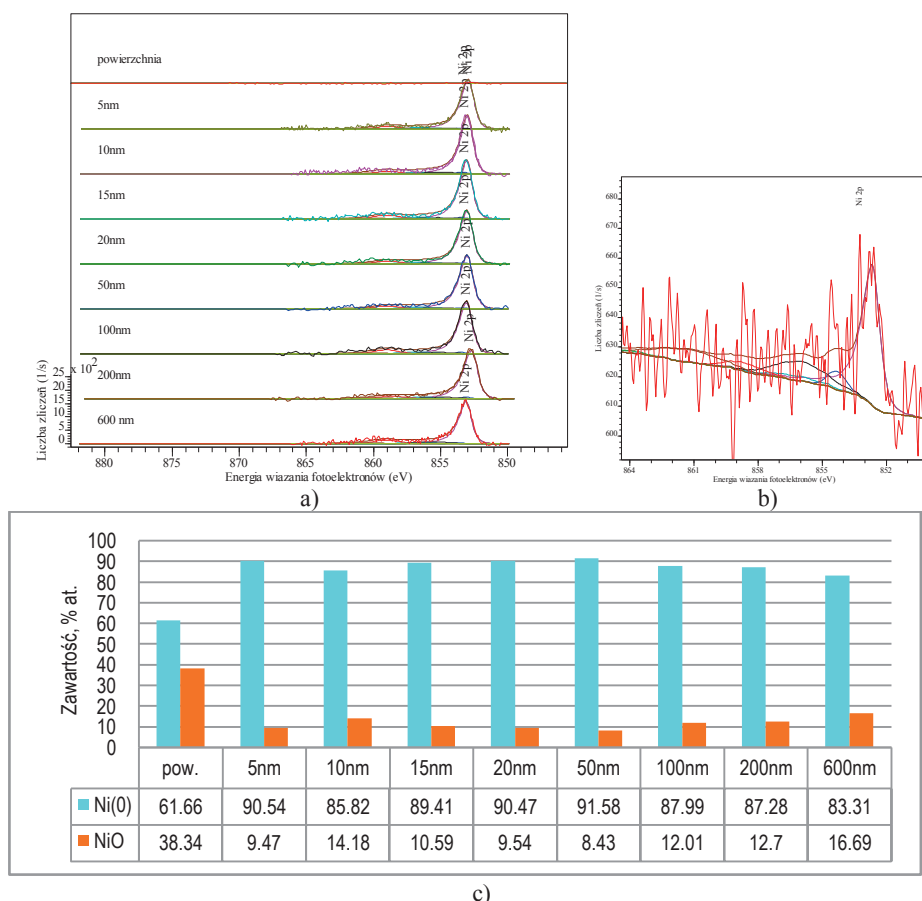
Rys. 4.42. Widma szczegółowe XPS fotoelektronów żelaza Fe 2p zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów Fe 2p z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c)

Na rys. 4.43 przedstawiono widma szczegółowe XPS dla fotoelektronów chromu Cr 2p (a) oraz zawartość poszczególnych struktur (c) zarejestrowanych na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm jak również dekonwolucje pasma fotoelektronów Cr 2p zarejestrowanego na powierzchni (b). Po dekonwolucji głównego pasma na powierzchni zaobserwowano pik o energii 573,9 eV charakterystyczny dla chromu w postaci metalicznej, jak również pik o energii np. 575,9 eV, który odpowiada tlenkom chromu Cr_2O_3 . Zawartość tlenków chromu Cr_2O_3 maleje wraz z głębokością. Na powierzchni wynosi 70,12 % at. a na głębokości 600 nm 9,73 % at. Natomiast zawartość chromu w postaci metalicznej wzrasta wraz z głębokością. Na głębokości 15, 20, 50, 200 nm dodatkowo występuje Cr_7C_3 , a na głębokości 100 i 600 nm – CrB_2 .



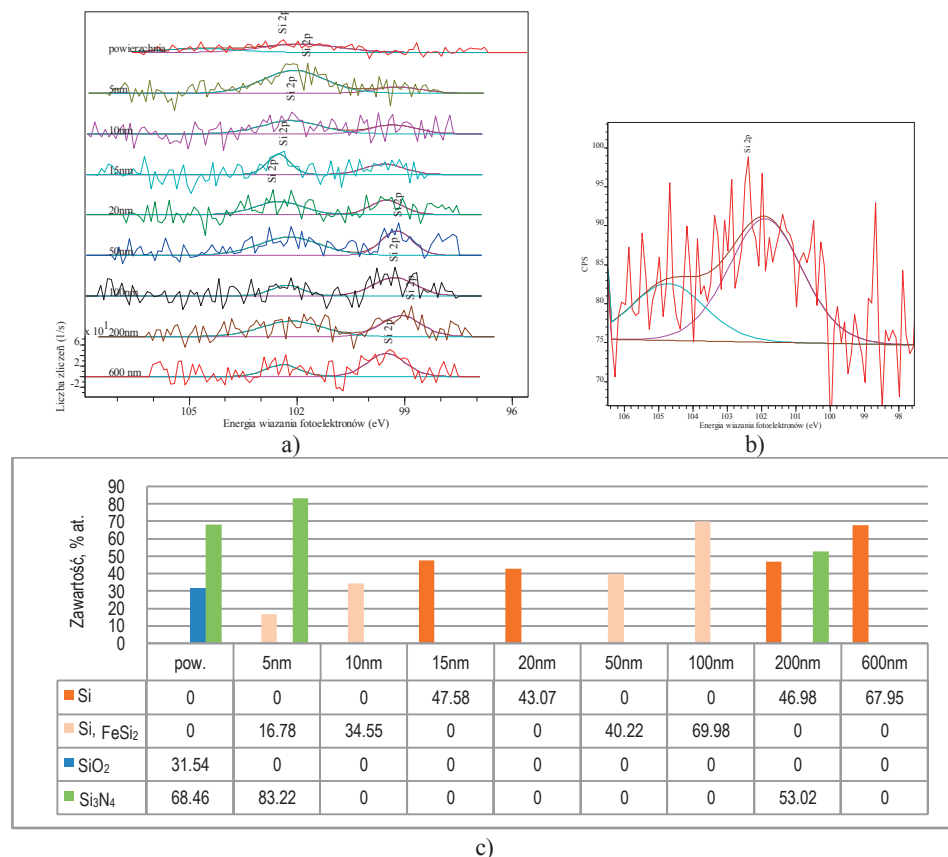
Rys. 4.43. Widma szczegółowe XPS fotoelektronów chromu Cr 2p zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów Cr 2p z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c)

Widma szczegółowe XPS dla fotoelektronów niklu Ni 2p (a) oraz zawartość poszczególnych struktur (c) zarejestrowanych na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200 i 600 nm a także wynik dekonwolucji pasma fotoelektronów Ni 2p zarejestrowanego na powierzchni (b) przedstawiono na rys. 4.44. Na powierzchni widoczny jest pik o energii wiązania 852,6 eV, która jest charakterystyczna dla niklu w postaci metalicznej. Zidentyfikowano również kilka pików (o energii wiązania np. 856; 861,3 eV), które odpowiadają tlenkom niklu NiO. Największa ich zawartość występuje na powierzchni (38,34 % at.). Na głębokości 5 nm gwałtownie spada do 9,47 % at. i utrzymuje się na zbliżonym poziomie na pozostałych głębokościach. Z kolei zawartość niklu w postaci metalicznej na powierzchni jest najmniejsza (61,66 % at.), po czym na głębokości 5 nm gwałtownie rośnie (90,54 % at.) i utrzymuje się na zbliżonym poziomie do 600 nm. Tak więc największe zmiany zachodzą na powierzchni.



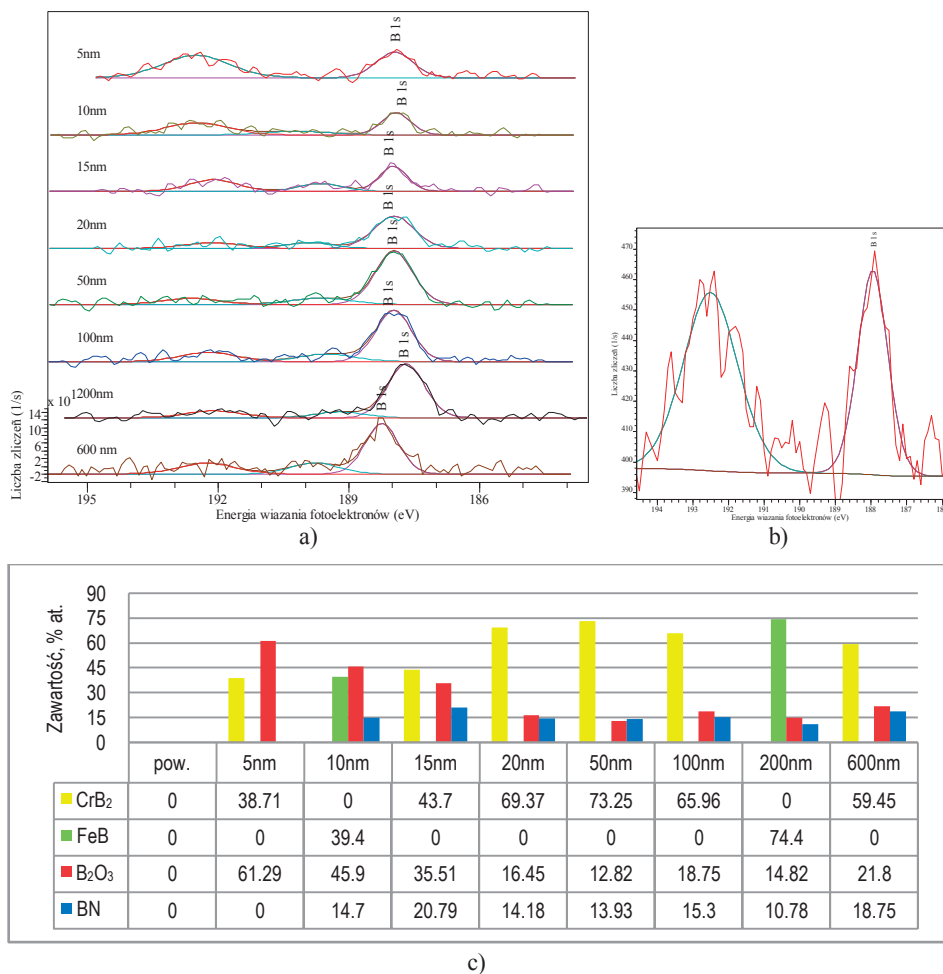
Rys. 4.44. Widma szczegółowe XPS fotoelektronów niklu Ni 2p zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów Ni 2p z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c)

Na rys. 4.45 pokazano widma szczegółowe XPS dla fotoelektronów krzemu Si 2p (a), zawartość poszczególnych struktur (c) zarejestrowanych na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm oraz dekonwolucję pasma fotoelektronów Si 2p zarejestrowanego na powierzchni (b). Można tu wyszczególnić pasma, w których występują piki charakterystyczne dla krzemu Si i krzemków FeSi_2 (energia wiązania ok. 99,5 i 99,2 eV). Występują tu również sygnały, którym odpowiadają tlenki krzemu SiO_2 oraz azotki Si_3N_4 (ok. 104,7 i 102,1 eV). Tlenek krzemu SiO_2 występuje tylko na powierzchni w ilości 31,54 % at. Na powierzchni znajduje się także azotek krzemu Si_3N_4 (68,46 % at.), jak również na głębokości 5 nm (83,22 % at.) i 200 nm (53,02 % at.). Krzem Si i krzemki FeSi_2 występują na głębokościach 5, 10, 50, 100 nm i rosną wraz z głębokością. Na głębokości 5 nm ich zawartość wynosi 16,78 % at. a na 100 nm 69,98 % at. Na głębokości 15, 20, 200 i 600 nm występuje krzem Si. Zawartość jego utrzymuje się na zbliżonym poziomie.



Rys. 4.45. Widma szczegółowe XPS fotoelektronów niklu krzemu Si 2p zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów Si 2p z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c)

Rys. 4.46 przedstawia widma szczegółowe XPS dla fotoelektronów boru B 1s (a) oraz zawartość poszczególnych struktur (c) zarejestrowanych na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200 i 600 nm jak również wynik dekonwolucji pasma fotoelektronów B 1s zarejestrowanego na głębokości 5 nm (b).

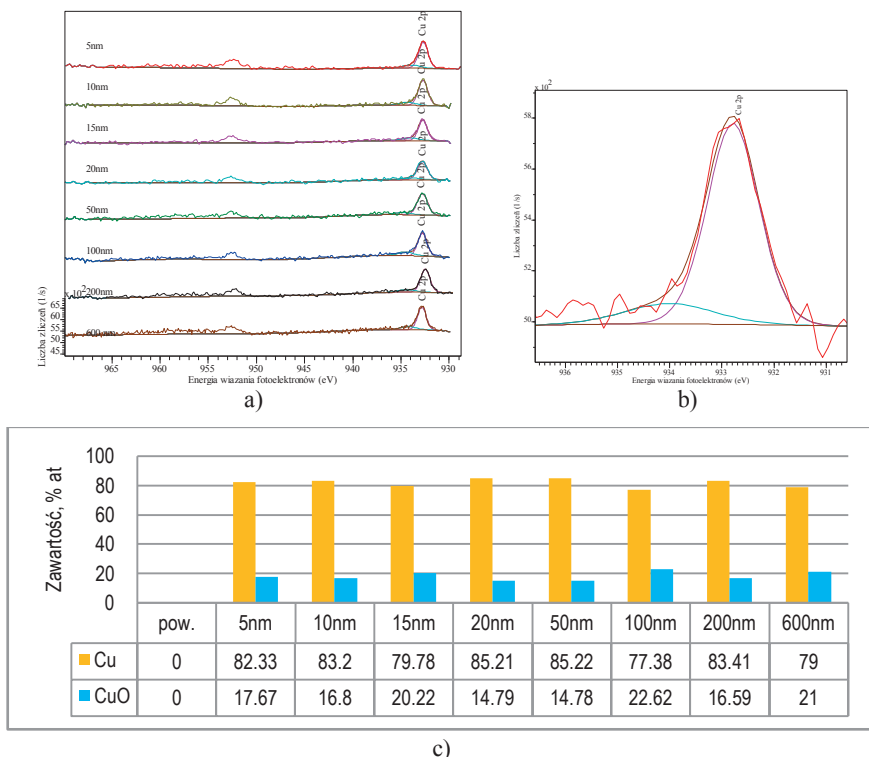


Rys. 4.46. Widma szczegółowe XPS fotoelektronów boru B 1s zarejestrowane na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów B 1s z głębokości 5 nm (b) oraz zawartość struktur zidentyfikowanych na poszczególnych głębokościach (c)

Na powierzchni nie zaobserwowano pasma charakterystycznego dla boru. Występują one dopiero od głębokości 5 nm. Można tu zidentyfikować cztery piki o energiach wiązania ok. 188 eV i 187,7 eV charakterystyczne dla borków CrB₂ i FeB oraz 192,2 eV dla tlenków boru B₂O₃ a także 189,6 eV, któremu odpowiada azotek BN. Borek CrB₂ występuje na głębokości 5 nm, 15–100 nm i 600 nm. Najmniejsza jego zawartość jest na głębokości 5 nm a największa na

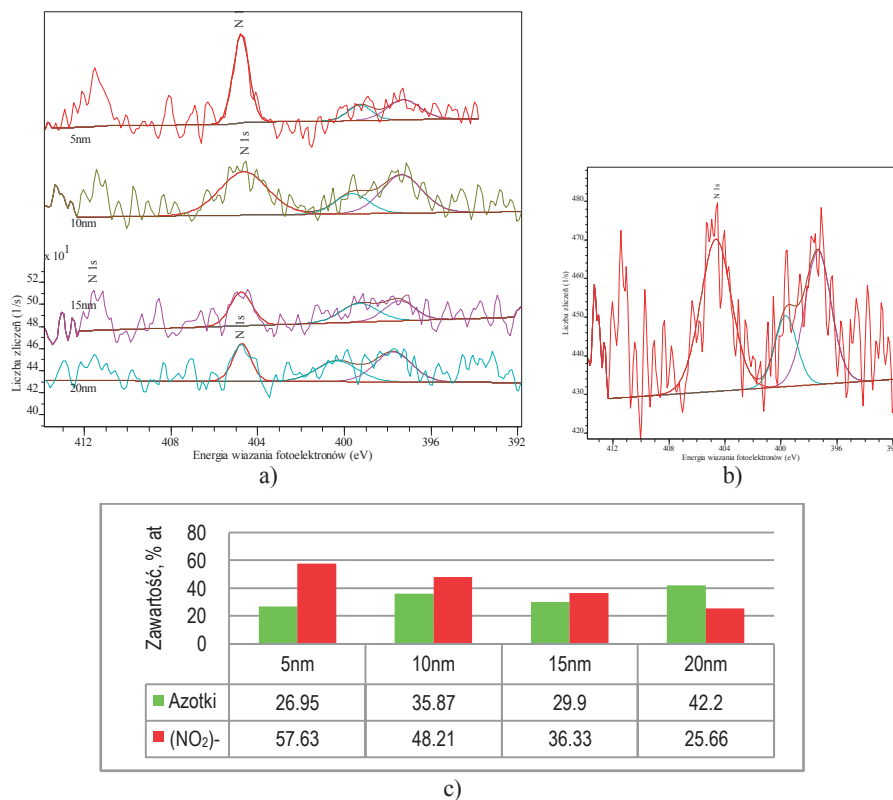
50 nm. Borek FeB występuje na głębokości 10 nm (39,4 % at.) i na 200 nm (74,4 % at.). Tlenek boru maleje wraz z głębokością do głębokości 50 nm, następnie nieco wzrasta i utrzymuje się na zbliżonym poziomie. Na głębokości 5 nm wznosi 61,29 % at. a na 50 nm 12,85 % at. Azotek boru pojawia się od głębokości 10 nm i zmienia się w przedziale 10,78–20,79 % at.

Podobnie jak w przypadku boru na powierzchni nie zaobserwowano pasma charakterystycznego dla miedzi. Występują one dopiero od głębokości 5 nm. Przeprowadzone analizy wykazały, że dominującą formą, w jakiej występowała miedź w analizowanej powłoce, były tlenki miedzi CuO (energia wiązania ok. 933,7 eV) i miedź Cu 2p (ok. 932 eV), obecne w warstwach przypowierzchniowych. Zarówno zawartość tlenków miedzi CuO, jak i miedź Cu 2p na wszystkich głębokościach utrzymuje się na zbliżonym poziomie. Zawartość CuO zmienia się w zakresie 14,78–22,62 % at. natomiast Cu 2p w zakresie 77,38–85,22 % at. Widma szczegółowe XPS dla fotoelektronów miedzi Cu 2p (a), zawartość poszczególnych struktur (c) zarejestrowanych na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm oraz dekonwolucję pasma fotoelektronów Cu 2p zarejestrowanego na głębokości 5 nm (b) przedstawiono na rys. 4.47.



Rys. 4.47. Widma szczegółowe XPS fotoelektronów miedzi zarejestrowane na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów Cu 2p z głębokości 5 nm (b) oraz zawartość struktur zidentyfikowanych na poszczególnych głębokościach (c)

Na rys. 4.48 przedstawiono widma szczegółowe XPS dla fotoelektronów azotu N 1s (a) oraz zawartość poszczególnych struktur (c) zarejestrowanych na głębokościach 5, 10, 15, 20 nm a także wynik dekonwolucji pasma fotoelektronów N 1s (b). Azot N 1s został zidentyfikowany na powierzchni i na wszystkich analizowanych głębokościach. Jednak tylko na głębokościach 5, 10, 15 i 20 nm udało się określić prawdopodobne struktury. W pasmach widoczne są piki o energiach wiązania 397,3 eV oraz 404,8 eV. Energie te są charakterystyczne odpowiednio dla azotków i struktur o wiązaniu NO₂-. Azotki wraz z głębokością rosną. Na głębokości 5 nm ich zawartość wynosi 26,95 % at. a na 20 nm 42,2% at. Natomiast NO₂- maleją: na głębokości 5 nm wynosi 57,63 % at. a na 20 nm 25,66 % at.



Rys. 4.48. Widma szczegółowe XPS fotoelektronów azotu N 1s zarejestrowanych na głębokościach 5, 10, 15, 20 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów N 1s z głębokości 5 nm (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na poszczególnych głębokościach (c)

Na podstawie otrzymanych wyników XPS stwierdzono, że w procesie eksploatacji na powierzchni powłok i przeciwpróbek tworzy się EWW. Zmienia się jej powierzchniowy i głębokościowy skład chemiczny jakościowy i ilościowy. W EWW powłoki stwierdzono obecność takich związków jak tlenki (B₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Cu, NiO, NO₂), węgliki (Fe₃C,

Cr_7C_3), borki (FeB , Fe_2B , CrB_2) oraz azotki (BN , Si_3N_4). Na powierzchni tarcia oraz w warstwie przypowierzchniowej zarejestrowano zwiększoną ilość związków węgla. Na powierzchni tarcia występuje aż 71,27 % at. Ilość boru B 1s jest najwyższa na głębokościach 5, 200 i 600 nm. Na głębokości 5 nm występuje w postaci Cr_2B , B_2O_3 , 200 nm – B_2O_3 , BN , FeB oraz 600 nm – Cr_2B , B_2O_3 , BN . Ilość krzemu Si 2s jest najwyższa na powierzchni i na głębokości 10, 50 i 200 nm. Na powierzchni występuje on jako tlenek SiO_2 .

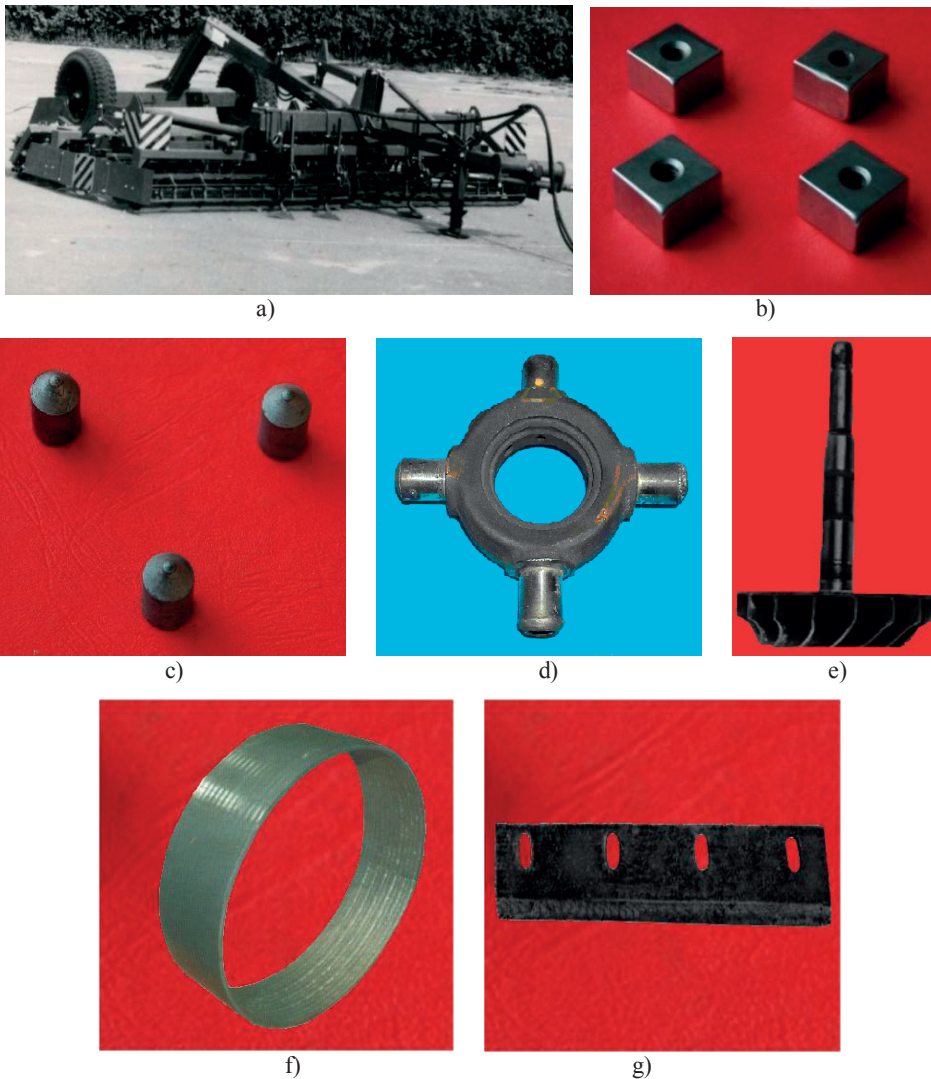
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

5.1. Przykłady praktycznego zastosowania stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B

Modyfikacja stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B różnymi pierwiastkami tj. Si, Ni, Cr, Cu, W, Ti przyczynia się do otrzymywania materiałów o odpowiednich właściwościach użytkowych. Dzięki stopowaniu odpowiednimi pierwiastkami i sterowaniu ich zawartością składu chemicznego w szerokim zakresie, pozwala na wytwarzanie materiałów odpornych na zużycie ścierne i erozyjne, korozję, udarność, żaroodporność i żarowytrzymałość. Materiały mogą posiadać jedną z wymienionych cech lub ich kombinację. Na przykład można otrzymać materiały odporne na zużycie z bardzo wysoką twardością, ale jednocześnie plastyczne. Wykorzystywane są do nanoszenia powłok na robocze części maszyn czy też do odlewania wyrobów. Stosuje się je przede wszystkim w przemyśle jako powłoki roboczych elementów pracujących w warunkach wysokich obciążeń czy braku smarowania. Występujące zjawisko samoorganizacji w procesie tarcia zabezpiecza współpracujące powierzchnie przed zużyciem.

Przykładem praktycznego zastosowania stopów eutektycznych mogą być powłoki łożysk ślizgowych stosowanych w agregacie glebowym (uprawowo-siewnych) – rys. 5.1 a. W celu zwiększenia odporności na zużycie łożysk ślizgowych a zarazem zwiększenia trwałości i czasu pracy agregatów glebowych dokonano zamiany materiałów węzłów tarcia. Na robocze powierzchnie panewek tych łożysk, nanoszono powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr. Powłoki wytwarzano metodą napawania łukowego z wykorzystaniem elektrod proszkowych. Napawanie przeprowadzono w warunkach fabrycznych. Warunki procesu napawania były następujące: natężenie prądu – 150–180 A, napięcie łuku – 27 V, prędkość napawania – 6 mm/s, krok napawania – 6 mm/obr. Grubość powłok po obróbce ubytkowej wynosiła 3–5 mm. Badania odporności na zużycie przeprowadzono w rzeczywistych warunkach pracy urządzenia. Próby prowadzono podczas wiosenno-jesiennych upraw polowych. Badania wykazały, że trwałość węzła tarcia wzrosła ponad dwukrotnie.

Do innych przykładów praktycznego zastosowania stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B (modyfikowanych różnymi pierwiastkami) można zaliczyć m.in. robocze części zaworów, przewodnic, elementów trących silników spalinowych, robocze elementy maszyn rolniczych, noży do cięcia butelek typu PET, noży do frezowania asfaltu, noży do cięcia opon samochodowych. Wybrane przykłady spośród wyżej wymienionych przedstawiono na rys. 5.1.



Rys. 5.1. Przykłady elementów mających praktyczne zastosowanie w przemyśle wykonanych ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B (modyfikowanych różnymi pierwiastkami) lub z naniesionymi powłokami: wygląd agregatu głębowego, w którym nanoszono powłoki na robocze powierzchnie łożysk ślizgowych (a); noże do rozdrabniania butelek typu PET z naniesionymi powłokami (b, g); części robocze frezów do frezarek drogowych otrzymanych metodą odlewania (c); krzyżak trolejbusu z naniesionymi powłokami na robocze powierzchnie (d); wirnik turbosprężarki z naniesionymi powłokami (e); rura z naniesioną powłoką pracującą w warunkach zużycia erozyjnego (f)

5.2. Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników sformułowano następujące wnioski:

1. Zastosowanie powierzchniowo-aktywnego środka smarnego (olej glicerynowy) do smarowania węzłów tarcia (stal C45-powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu) powoduje znaczą poprawę właściwości tribologicznych w porównaniu z powierzchniowo-nieaktywnym środkiem smarnym (smar wazelinowy). Zużycie masowe powłok przy smarowaniu olejem glicerynowym jest 1,5–12 razy mniejsze niż przy smarowaniu smarem wazelinowym w założonych w pracy warunkach eksperymentu.
2. Najkorzystniejsze właściwości tribologiczne posiadają powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu otrzymane z drutu proszkowego o składzie chemicznym Mn-6,61%, C-1,45%, B-2,45%, Si-2,11%, Ni-7,45%, Cr-4,90%, Cu-4,91%, Fe-reszta w procesie tarcia przy smarowaniu olejem glicerynowym. Charakteryzują się najmniejszym zużyciem masowym oraz niskim współczynnikiem tarcia ($\mu=0,011$).
3. W procesie tarcia powłoki ze stopu eutektycznego następuje przejście z technologicznej warstwy wierzchniej (TWW) w eksploatacyjną warstwę wierzchnią (EWW). Zmienia się powierzchniowy i głębokościowy skład chemiczny oraz fazowy EWW. Zmiany zachodzą do głębokości 200 nm. Występuje powierzchniowa segregacja atomów C, B i Si na powierzchni tarcia oraz wzrasta jej nanotwardość o ok. 35% (z 665 HV_{0,02} do 1003 HV_{0,02}).
4. W EWW powłoki stwierdzono obecność takich związków jak tlenki (B_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , FeO, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Cu, NiO, NO_2), węgliki (Fe_3C , Cr_7C_3), borki (FeB, Fe_2B , CrB_2) oraz azotki (BN, Si_3N_4). Na powierzchni tarcia oraz w warstwie przypowierzchniowej zarejestrowano zwiększoną ilość związków węgla, odpowiednio 71,27 % at i 35,76 % at. – 5 nm. Ilość boru B 1s jest najwyższa na głębokościach 5, 200 i 600 nm. Na głębokości 5 nm występuje w postaci Cr_2B , B_2O_3 , 200 nm – B_2O_3 , BN, FeB oraz 600 nm – Cr_2B , B_2O_3 , BN. Ilość krzemu Si 2s jest najwyższa na powierzchni i na głębokości 10, 50 i 200 nm. Na powierzchni występuje on jako tlenek SiO_2 .
5. W trakcie prowadzonych badań tribologicznych wraz ze wzrostem nacisków jednostkowych usuwane są mikronierówności powierzchni oraz maleje chropowatość powierzchni tarcia (0,823 μm – przy obciążeniu 3 MPa, 0,731 μm – 7 MPa, 0,324 μm – 10 MPa, 0,282 μm – 20 MPa).
6. Możliwe jest zwiększenie trwałości powłok ze stopów eutektycznych poprzez występowanie samoorganizacji powierzchni w procesie tarcia.
7. Perspektywicznym jest wykonywanie stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B modyfikowanych Si, Ni, Cr, Cu w postaci mieszanki proszkowej (tak

wykonane materiały można stosować do wytwarzania powłok na roboczych elementach maszyn i urządzeń współpracujących tarciowo).

W pracy potwierdzono, że metody badawcze, stosowane w niniejszej rozprawie, mogą służyć do określenia zmian fizykochemicznych warstwy wierzchniej, a tym samym do badania samoorganizacji powierzchni tarcia. Niniejsze wnioski sprzyjają opracowywaniu materiałów odpornych na zużycie wykazujących samoorganizację powierzchni w procesie tarcia w celu poprawy właściwości eksploatacyjnych części maszyn i urządzeń.

5.3. Możliwe kierunki dalszych prac badawczych

Tematykę badań samoorganizacji powierzchni tarcia doktorant planuje rozwijać w przyszłości. Przewidywana jest kontynuacja prac doświadczalnych nad badaniem powłok ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B modyfikowanych Si, Ni, Cr, Cu jak również innymi pierwiastkami oraz materiałów odpornych na zużycie.

Do tematyki planowanych prac można zaliczyć:

1. przeprowadzenie badań odporności na zużycie powłok ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B modyfikowanych Si, Ni, Cr, Cu w innych warunkach pracy niż przedstawiono w niniejszej rozprawie doktorskiej:
 - przy większych naciskach jednostkowych – 30, 40, 50 i 60 MPa,
 - z zastosowaniem różnych środków smarnych,
 - z zastosowaniem środków smarnych z dodatkiem proszku miedzi,
 - w podwyższonych temperaturach do 1000,
 - z większą i mniejszą prędkością poślizgu niż 0,4 m/s,
2. analiza powierzchni tarcia otrzymanej na podstawie wyżej przeprowadzonych badań w celu określenia samoorganizacji powierzchni,
3. modyfikowanie powłok ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B pierwiastkami takimi jak Ti, W, V, Al, Cu itp. oraz badanie ich wpływu na samoorganizację powierzchni tarcia,
4. otrzymywanie nowych materiałów proszkowych o stopiowie eutektycznym do produkcji drutów proszkowych,
5. poszukiwanie nowych możliwych zastosowań praktycznych materiałów na podstawie stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B w przemyśle,
6. zwiększenie trwałości części maszyn i urządzeń współpracujących tarciowo.

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.1.	Fazy istnienia warstwy wierzchniej, ich wzajemne relacje oraz czynniki oddziałujące w fazach wytwarzania i eksploataowania.....	11
Rys. 1.2.	Przebieg transformacji warstwy wierzchniej	12
Rys. 1.3.	Elementy transformacji warstwy wierzchniej [124].....	13
Rys. 1.4.	Makroskopowy model pary trącej [15]	14
Rys. 1.5.	Schemat procesu tarcia i zużycia: I – obszar procesów nieustalonych, II – obszar samoorganizacji, III – obszar uszkodzeń [41]; W – zużycie.....	16
Rys. 1.6.	Schemat budowy strefy przypowierzchniowej warstwy wierzchniej pokrytej strukturami wtórnymi I (a) i II (b) rodzaju [129]	22
Rys. 1.7.	Procesy absorpcyjne zachodzące w warstewce lokalizującej proces tarcia [92]	30
Rys. 1.8.	Materiałowy model zjawiska Garkunova (wg R. Marcza) [115].....	31
Rys. 1.9.	Przemiany gliceryny w procesie formowania warstwy miedzi podczas ZSP [44]: etap I (a), etap II (b), etap III (c)	33
Rys. 1.10.	Modele systemów tribologicznych zapewniających realizację ZSP: z bezpośrednim stykiem stopów (spieków) Cu lub stali z powierzchnią stalową w środowisku środka smarnego (a), (b), (c); z bezpośrednim stykiem stali z powierzchnią stalową w środowisku środka smarnego zawierającego dyspersję miedzi lub jej związków (d) [61]	34
Rys. 1.11.	Mikrostruktura powierzchni tarcia węgla boru po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 5,5 MPa i prędkości poślizgu: 1 m/s ($\times 1000$) (a); 3 m/s ($\times 2000$) (b); 6 m/s ($\times 3000$) (c); 11 m/s ($\times 1000$) (d) [87]	36
Rys. 1.12.	Rozkład atomów węgla w warstwie przypowierzchniowej stali 100Cr6 po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 5,5 MPa i prędkości poślizgu 11 m/s (a) i struktura powierzchni tarcia (b) gdzie: 1 – rdzeń, 2 – tlenki żelaza, 3 – powierzchnia tarcia z zaadsorbowanym węglem ($\times 1000$) [105].....	36
Rys. 1.13.	Schematyczna klasyfikacja technik analizowania w odniesieniu do ich rozdzielczości poprzecznej i wzdłużnej: morfologia (a), analiza składu chemicznego (b), struktura krystaliczna (c) [82].....	39
Rys. 1.14.	Intensywność zużywania pary trącej powłoka-stal C45 w zależności od obciążenia dla: 1 – powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr (napawane plazmowo), 2 – powłok borowanych otrzymanych metodą dyfuzyjną, 3 – powłok Fe-C-B-Cr (natryskiwane), 4 – powłok Fe-C-B-Cr-Al (natryskiwane) [150] ..	45
Rys. 1.15.	Intensywność zużywania pary trącej powłoka-stal C45 przy smarowaniu granicznym: powłoki ze stopu eutektycznego eutektyczne (1–4) otrzymane metodą napawania plazmowego z materiałów w postaci proszku (a), przeciwpróbki (1'–4') ze stali C45 (b), gdzie: 1 – PG-SR3 (Ni-Cr-B-Si-C), 2 – PG-10N-01 (Ni-Cr-B-Si-C-Fe), 3 – PG-12N-01 (Ni-Cr-B-Si-C-Fe), 4 – PMI-14 (Fe-Mn-C-B modyfikowany Si, Ni, Cr) [23]	45
Rys. 3.1.	Widok zmodernizowanej maszyny Amslera do badań tribologicznych (a), skojarzenie badawcze (b); 1 – trzpień – próbka z naniesioną powłoką, 2 – przeciwpróbka – tarcza	58
Rys. 3.2.	Widok przeciwpróbki (a) i próbki (b): 1 – rdzeń, 2 – powłoka ze stopu eutektycznego	59
Rys. 3.3.	Widok rentgenowskiego spektrometru XRF firmy Fischer Fischerscope XDV-SDD (a) i układu pomiarowego (b).....	62
Rys. 3.4.	Widok stanowiska Quanta 3D FEG (a) i wyciętej lameli (b).....	64
Rys. 3.5.	Widok wysokorozdzielczego dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean (a) i układu pomiarowego (b).....	64
Rys. 3.6.	Widok systemu UHV (a) i komory analiz spektroskopowych (b).....	65

Rys. 4.1.	Twardość powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu ..	69
Rys. 4.2.	Zestawienie średniego zużycia masowego powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu (a) i przeciwpróbek (b) po zakończeniu badań tribologicznych przy naciskach jednostkowych 3, 7, 10, 20 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym.....	70
Rys. 4.3.	Zużycie masowe powłok napawanych (a) i przeciwpróbek (b) po badaniach tribologicznych realizowanych przy naciskach jednostkowych 3, 7, 10, 20 MPa w środowisku smaru wazelinowego.....	71
Rys. 4.4.	Przebieg zużycia masowego powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu w procesie tarcia przy smarowaniu olejem glicerynowym i naciskach jednostkowych: 3 MPa (a), 7 MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d).....	73
Rys. 4.5.	Przebieg zużycia masowego przeciwpróbek w procesie tarcia przy smarowaniu olejem glicerynowym i naciskach jednostkowych: 3 MPa (a), 7 MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d).....	74
Rys. 4.6.	Przebieg zużycia masowego powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu w procesie tarcia przy smarowaniu smarem wazelinowym i naciskach jednostkowych: 3 MPa (a), 7 MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d)	75
Rys. 4.7.	Przebieg zużycia masowego przeciwpróbek przy tarcu w smarze wazelinowym i naciskach jednostkowych: 3 MPa (a), 7 MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d)	76
Rys. 4.8.	Zestawienie średnich wartości współczynników tarcia przy tarcu w oleju glicerynowym (a) i smarze wazelinowym (b) przy naciskach jednostkowych 3, 7, 10, 20 MPa dla skojarzeń stal C45-powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu	78
Rys. 4.9.	Wartości parametru chropowatości Ra powierzchni powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu (a) i przeciwpróbek (b) przed i po badaniach tribologicznych przy smarowaniu olejem glicerynowym i obciążeniu 3 MPa, 7 MPa, 10 MPa, 20 MPa	79
Rys. 4.10.	Średnie wartości parametru chropowatości Ra powierzchni powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu (a) i przeciwpróbek (b) przed i po badaniach tribologicznych przy smarowaniu smarem wazelinowym i obciążeniach 3 MPa, 7 MPa, 10 MPa, 20 MPa.....	80
Rys. 4.11.	Mikrostruktura powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu o składzie N5 oraz podłoża, gdzie: warstwa napawana (a), miejsce połączenia napoiny (jasne pole) z materiałem podłoża (ciemne pole) (b-c), materiał podłoża przy napoinie (d), materiał podłoża w strefie wpływu ciepła (dalej od napoiny) (e-g), materiał podłoża (h)	84
Rys. 4.12.	Mikrostruktura powłoki i materiału rodzimego oraz przykładowe widma EDS wraz ze składem chemicznym zarejestrowanym w podanych na mikrostrukturze punktach i obszarach.....	85
Rys. 4.13.	Mikrostruktura powłoki i materiału rodzimego oraz przykładowe widma EDS wraz ze składem chemicznym zarejestrowanym w podanych na mikrostrukturze punktach i obszarach.....	86
Rys. 4.14.	Rozkład mikrotwardości	88
Rys. 4.15.	Zmiany mikrotwardości w funkcji odległości od powierzchni powłoki N5 przed i po próbach tarcia	89
Rys. 4.16.	Przekrój powłoki o składzie N5 wykonany prostopadle do powierzchni: przed tarcieniem (a); po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 7 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym (b).....	90

Rys. 4.17. Widok powierzchni śladu wytarcia na powłoce o składzie N5 przy nacisku jednostkowym 3 MPa: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b).....	91
Rys. 4.18. Widok powierzchni śladu wytarcia na powłoce o składzie N5 przy nacisku jednostkowym 7 MPa: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b).....	91
Rys. 4.19. Widok powierzchni śladu wytarcia na powłoce o składzie N5 przy nacisku jednostkowym 10 MPa: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b).....	92
Rys. 4.20. Widok powierzchni śladu wytarcia na powłoce o składzie N5 przy nacisku jednostkowym 20 MPa: $\times 100$ (a), $\times 500$ (b).....	92
Rys. 4.21. Widok powierzchni przeciwpróbek po próbach tarcia przy naciskach jednostkowych 3 MPa (a), 7 MPa (b), 10 MPa (c), 20 MPa (d).....	93
Rys. 4.22. Odciski węgelnika przy pomiarach nanotwardości powierzchni tarcia powłok ze stopu eutektycznego o składzie N5: odcisk 1 (a), odcisk 2 (b), odcisk 3 (c).....	94
Rys. 4.23. Wykres zmiany przemieszczenia węgelnika (głębokości penetracji) w funkcji obciążenia dla odcisku 1 powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego o składzie N5.....	95
Rys. 4.24. Przykładowe widmo XRF zarejestrowane z powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego po badaniach tribologicznych	97
Rys. 4.25. Zdjęcia śladów tarcia powstałych na powłoce ze stopu eutektycznego o składzie N5 przy smarowaniu olejem glicerynowym: pow. $\times 8000$ (a), pow. $\times 15000$ (b) i (c), pow. $\times 20000$ (d), pow. $\times 100000$ (e), pow. $\times 200000$ (f), pow. $\times 250000$ (g), pow. $\times 500000$ (h).....	99
Rys. 4.26. Zdjęcia śladów tarcia powstałych na powierzchniach przeciwpróbek (stal C45) przy smarowaniu olejem glicerynowym: pow. $\times 5000$ (a), pow. $\times 50000$ (b), pow. $\times 80000$ (c), pow. $\times 100000$ (d).....	100
Rys. 4.27. Widmo EDS zarejestrowane z powierzchni tarcia powłoki po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym	101
Rys. 4.28. Punkty analizy pierwiastków chemicznych na powierzchni powłoki: przed tarcieniem (a), po tarcieniu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym (b)	101
Rys. 4.29. Obraz SEM oraz mapy rozkładu B, C, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, N, O, Si, OFeCu na powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym	103
Rys. 4.30. Przykładowe widmo EDS zarejestrowane z powierzchni tarcia przeciwpróbki po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym.....	104
Rys. 4.31. Punkty analizy pierwiastków chemicznych na powierzchni przeciwpróbki po tarcieniu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym.....	104
Rys. 4.32. Głębokościowa analiza liniowa rozkładu pierwiastków powłoki: przed tarcieniem (a) i po badaniach tribologicznych (b).....	106
Rys. 4.33. Głębokościowa analiza punktowa rozkładu pierwiastków powłoki przed tarcieniem (a) i po badaniach tribologicznych (b).....	106
Rys. 4.34. Obraz lameli z głębokościowym liniowym rozkładem pierwiastków: dla przeciwpróbki przed tarcieniem (a), po badaniach tribologicznych (b)	107
Rys. 4.35. Dyfraktogram wraz z dopasowanymi refleksami teoretycznymi otrzymane po analizie powierzchni powłok ze stopu eutektycznego o składzie N5 przed tarcieniem ..	108
Rys. 4.36. Dyfraktogram wraz z dopasowanymi refleksami teoretycznymi otrzymane po analizie powierzchni powłoki ze stopu eutektycznego o składzie N5 po badaniach tribologicznych przy jednostkowym obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym.....	110

Rys. 4.37.	Dyfraktogram otrzymany po analizie powierzchni przeciwpółki po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 10 MPa z dopasowanymi refleksami teoretycznymi.....	111
Rys. 4.38.	Zbiornicze widma przeglądowe XPS zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm po tarcu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym.....	113
Rys. 4.39.	Zawartość pierwiastków chemicznych na powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego oraz na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm, wyrażona w % atomowych.....	114
Rys. 4.40.	Widma szczegółowe XPS fotoelektronów węgla C 1s zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów C 1s z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c).....	116
Rys. 4.41.	Widma szczegółowe XPS fotoelektronów tlenu zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów O 1s z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c).....	118
Rys. 4.42.	Widma szczegółowe XPS fotoelektronów żelaza Fe 2p zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów Fe 2p z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c).....	119
Rys. 4.43.	Widma szczegółowe XPS fotoelektronów chromu Cr 2p zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów Cr 2p z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c).....	120
Rys. 4.44.	Widma szczegółowe XPS fotoelektronów niklu Ni 2p zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów Ni 2p z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c).....	121
Rys. 4.45.	Widma szczegółowe XPS fotoelektronów niklu krzemu Si 2p zarejestrowane na powierzchni i na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów Si 2p z powierzchni (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na powierzchni i na poszczególnych głębokościach (c).....	122
Rys. 4.46.	Widma szczegółowe XPS fotoelektronów boru B 1s zarejestrowane na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów B 1s z głębokości 5 nm (b) oraz zawartość struktur zidentyfikowanych na poszczególnych głębokościach (c).....	123
Rys. 4.47.	Widma szczegółowe XPS fotoelektronów miedzi zarejestrowane na głębokościach 5, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 600 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów Cu 2p z głębokości 5 nm (b) oraz zawartość struktur zidentyfikowanych na poszczególnych głębokościach (c).....	124
Rys. 4.48.	Widma szczegółowe XPS fotoelektronów azotu N 1s zarejestrowanych na głębokościach 5, 10, 15, 20 nm (a), dekonwolucja pasma fotoelektronów N 1s z głębokości 5 nm (b) oraz zawartość poszczególnych struktur zidentyfikowanych na poszczególnych głębokościach (c)	125

Rys. 5.1.	Przykłady elementów mających praktyczne zastosowanie w przemyśle wykonanych ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B (modyfikowanych różnymi pierwiastkami) lub z naniesionymi powłokami: wygląd agregatu glebowego, w którym nanoszono powłoki na robocze powierzchnie łożysk ślizgowych (a); noże do rozdrabniania butelek typu PET z naniesionymi powłokami (b, g); części robocze frezów do frezarek drogowych otrzymanych metodą odlewania (c); krzyżak trolejbusu z naniesionymi powłokami na robocze powierzchnie (d); wirnik turbosprężarki z naniesionymi powłokami (e); rura z naniesioną powłoką pracującą w warunkach zużycia erozyjnego (f)	128
-----------	---	-----

SPIS TABEL

Tab. 1.1.	Porównanie charakterystyk najpopularniejszych technik analitycznych stosowanych w inżynierii powierzchni [97].....	41
Tab. 1.2.	Zawartość procentowa (mas.) pierwiastków w obszarach eutektycznych układów Fe-Mn-C, Fe-B-C [55, 143]	47
Tab. 1.3.	Zawartość procentowa (mas.) pierwiastków w stopie eutektycznym Fe-Mn-C-B [55, 143].....	47
Tab. 1.4.	Składniki stopów układu Fe-Mn-C-B w postaci proszku [55]	48
Tab. 3.1.	Skład chemiczny drutów odpowiadający mieszance proszkowej.....	55
Tab. 3.2.	Skład chemiczny stali C45	58
Tab. 3.3.	Właściwości fizykochemiczne oleju glicerynowego i smaru wazelinowego	59
Tab. 3.4.	Wartości krytyczne parametru Q_{kr} dla 0,95 poziomu ufności [171]	67
Tab. 4.1.	Nanotwardość i moduł Younga powierzchni tarcia powłok ze stopu eutektycznego o składzie N5 po badaniach tribologicznych przy obciążeniu 20 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym	94
Tab. 4.2.	Ilościowa analiza składu chemicznego charakterystycznych obszarów tarcia powłok i przeciwpróbek.....	96
Tab. 4.3.	Zawartość pierwiastków chemicznych na powierzchni powłoki przed i po tarcu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym (w określonych punktach).....	102
Tab. 4.4.	Zawartość pierwiastków chemicznych na powierzchni przeciwpróbki po tarcu przy obciążeniu 10 MPa i smarowaniu olejem glicerynowym.....	105
Tab. 4.5.	Zawartość pierwiastków chemicznych w analizowanych punktach głębokościowej analizy punktowej powłoki (punkty zaznaczone na rys. 4.33)	106
Tab. 4.6.	Dane zidentyfikowanych związków na podstawie dyfraktogramu otrzymanego po analizie powierzchni powłoki ze stopu eutektycznego o składzie N5 przed tarciem .	109
Tab. 4.7.	Dane zidentyfikowanych związków na podstawie dyfraktogramu otrzymanego po analizie powierzchni powłoki ze stopu eutektycznego o składzie N5 po badaniach tribologicznych	109
Tab. 4.8.	Dane zidentyfikowanych związków na podstawie dyfraktogramu otrzymanego po analizie powierzchni przeciwpróbki po badaniach tribologicznych	110

BIBLIOGRAFIA

- [1] Abakay E., Sen S., Sen U., *Wear properties of the surface alloyed AISI 1020 steel with vanadium and boron by TIG welding technique*, Acta Physica Polonica A, Vol. 125(2014), No. 2, s. 250–253.
- [2] Adamiec P., Dziubiński J., *Regeneracja i wytwarzanie warstw wierzchnich elementów maszyn transportowych*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [3] Adamiec P., Dziubiński J., *Wytwarzanie i właściwości warstw wierzchnich elementów maszyn transportowych*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2005.
- [4] Assenova E., Polzer G., Dr. Tsermaa, Kandeva M., *Selective transfer of materials in the aspect of green tribology*, Serbiatrib'13, 2013, s. 21–25.
- [5] Assenova E.G., *On self-organization and selective transfer in tribological systems*, Balkantrib'05, 2005, s. 532–535.
- [6] Bakli B., *Surface phenomena during adhesion and friction interaction*, Mashinostroyenie Published House, Moscow 1986 (English).
- [7] Barszcz M., Pashechko M., Lenik K., *Self-organization of friction surface of Fe-Mn-C-B coating with increased to abrasion*, Archives of Metallurgy and Materials, 2014, (w druku).
- [8] Barszcz M., Pashechko M., Lenik K., *Samoorganizacja powierzchni tarcia powłoki Fe-Mn-C-B o zwiększonej odporności na zużycie ściernie*, [W:] Pacyna J., Prace Szkoły Inżynierii Materiałowej, Akapit, Kraków 2014, s. 185–190.
- [9] Berns H., Fischer A., *Abrasive wear resistance and microstructure of Fe-Cr-C-B hard surfacing weld deposits*, Wear, Vol. 112, Issue 2, 1986, s. 163–180.
- [10] Bhushan B., *Handbook of micro/nano tribology*, Second Edition, CRC Press, 1998.
- [11] Biało D., *Tworzenie eksploatacyjnej warstwy wierzchniej w kompozytach aluminiowych podczas tarcia*, Kompozyty, R. 3, Nr 6, 2003, s. 84–87.
- [12] Bohun L., *Formowanie struktur wtórnych w parach trących materiały eutektyczne zawierające bor-stal i ich wpływ na tribotechniczne charakterystyki*, Rozprawa doktorska, Lwów 2006.
- [13] Bu D., Peng H., Wen Y., Li N., *Influence of ageing on wear resistance of an Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Ti-C shape memory alloy*, Materials and Design, Vol. 32, Issues 5, 2011, s. 2969–2973.
- [14] Burakowski T., Marczak R., *Eksploatacyjna warstwa wierzchnia i jej badanie*, Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, Z. 3(103), 1995, s.327–337.
- [15] Burakowski T., Marczak R., Senatorski J., Marczak M., *Znaczenie transformacji warstwy wierzchniej technologicznej w eksploatacyjną*, Tribologia, Nr 5–6, 1997, s. 477–485.
- [16] Burakowski T., Wierchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa 1995.
- [17] Chen J., Zhao X., Zhou H., Chen J., An Y., Yan F., *Microstructure and tribological property of HVOF-sprayed adaptive NiMoAl-Cr3C2-Ag composite coating from 20 °C to 800 °C*, Surface and Coatings Technology, Vol. 258, 2014, s. 1183–1190.

- [18] Chengxin L., Guixin W., Yandong W., Jingang W., Jianjun Z., *Analysis of wear resistance and its mechanism in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy*, Materials Science and Engineering, Vol. 438–440, 2006, s. 804–807.
- [19] Chia-Ming Ch., Yen-Chun Ch., Weite W., *Microstructural and abrasive characteristics of high carbon Fe-Cr-C hardfacing alloy*, Tribology International, Vol. 43, Issues 5–6, 2010, s. 929–934.
- [20] Chmielewski T., Węglowski M., *Analiza rynku spawalniczego w Polsce pod względem sprzedaży urządzeń oraz materiałów spawalniczych*, Przegląd Spawalnictwa, R. 82, Nr 6, 2010, s. 28–31.
- [21] Coco L., Lefevre-Schlick F., Bouaziz O., Wang X., Solberg J.K., Embury D., *The mechanical response of compositionally graded materials*, Materials Science and Engineering, Vol. 483–484, 2008, s. 266–269.
- [22] Cypko J., Cypko E., *Podstawy technologii i organizacji naprawy pojazdów mechanicznych*, WKŁ, Warszawa 1989.
- [23] Czerniec M., Pasieczko M., Niewczas A., *Metody prognozowania i podwyższenia odporności na zużycie tribotechniczne systemów ślizgowych. Eutektyczne odporne na zużycie pokrycia systemu Fe-Mn-C-B*, Tom 3, Drohobycz, Koło 2001.
- [24] Czupryk W., *Wpływ zjawisk wtórnych na zużywanie utleniające metali w procesie tarcia poślizgowego*, Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Seria: Monografie i Opracowania, Nr 135, Wrocław 2000.
- [25] Djurovic D., Hallstedt B., Appen J., Dronskowski R., *Thermodynamic assessment of the Fe-Mn-C system*, Calphad, Vol. 35, Issue 4, 2011, s. 479–491.
- [26] Dobrzański L.A., Jonda E., Križ A., Lukaszewicz K., *Mechanical and tribological properties of the surface layer of the hot work tool steel obtained by laser alloying*, Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 28, Issue 7, 2007, s. 389–396.
- [27] Dobrzański L.A., *Kształtowanie struktury i właściwości powierzchni materiałów inżynierskich i biomateriałów*, Politechnika Śląska, Gliwice 2009.
- [28] Dobrzański L.A., *Podstawy kształtowania struktury i właściwości materiałów metalowych*, Politechnika Śląska, Gliwice 2007.
- [29] Dobrzański L.A., *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*, WNT, Warszawa 2006.
- [30] Dziedzic K., *Badania struktur wtórnych powstających podczas zużycia ciernego powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B*, Rozprawa doktorska, Lublin 2013.
- [31] Fairley N., Carrick A., *The casa cookbook – Part 1, Recipes for XPS data processing*, Acolyte Science, Cheshire, U.K. 2005.
- [32] Fedorov S.V., *Energetic aspects of the seizure process of tribosystems with different babbitts*, Kalining. St. Techn. Univ., Kaliningrad 2005.
- [33] Fernandez E., Cadenas M., Gonzalez R., Navas C., Fernandez R., Damborenea J., *Wear behaviour of laser clad NiCrBSi coating*, Wear, Vol. 259, Issues 7–12, 2005, s. 870–875.

- [34] Fox-Rabinovich G.S., Gershman I.S., Kovalev A.I., Yamamoto K., *Development of the ternary and higher-ordered protective or wear resistant materials and coatings for high temperature applications and thermodynamics based principles of their synergetic alloying, in self-organization during friction*, Taylor and Francis, London 2006.
- [35] Fox-Rabinovich G.S., Gershman I.S., Yamamoto K., Biksa A., Veldhuis S.C., Beake B.D., Kovalev A.I., *Self-organization during friction in complex surface engineered tribosystems*, Entropy, Vol. 12, Issue 2, 2010, s. 275–288.
- [36] Fox-Rabinovich G.S., Kovalev A.I., Endrino J.L., *Surface engineered tool materials for high performance machining in self-organization during friction. Advanced surface engineered materials and systems designed*, Taylor and Francis, London 2006.
- [37] Fox-Rabinovich G.S., Kovalev A.I., Shuster L.Sh., Bokiyy Yu.F., Dosbayeva G.K., *Characteristic features of alloying HSS-based deformed compound powder materials with consideration for tool self-organization at cutting 1. Characteristic features of wear in HSS-based deformed compound powder materials at cutting*, Wear, Vol. 206, Issues 1–2, 1997, s. 214–220.
- [38] Fox-Rabinovich G.S., Totten G., *Self-organization during friction: Advance Surface Engineered Materials and Systems Design*, CRC Taylor and Francis Group, Boca Raton, USA 2006.
- [39] Fox-Rabinovich G.S., Yamamoto K., Kovalev A.I., Veldhuis S.C., Ning L., Shuster L.S., Elfizy A., *Wear behavior of adaptive nano-multilayered TiAlCrN/NbN coatings under dry high performance machining conditions*, Surface and Coatings Technology, Vol. 202, Issue 10, 2008, s. 2015–2022.
- [40] Fox-Rabinovich G.S., Yamamoto K., Veldhuis S.C., Kovalev A.I., Shuster L.S., Ning L., *Self-adaptive wear behavior of nano-multilayered TiAlCrN/WN coatings under severe machining conditions*, Surface and Coatings Technology, Vol. 201, Issues 3–4, 2006, s. 1852–1860.
- [41] Fox-Rabinovich O.S., Kovalev A.I., Shuster L.Sh., Bokiyy Yu.F., Dosbayeva O.K., Wainstein D.L., Mishina V.P., *On characteristic features of alloying HSS-based deformed compound powder materials with consideration for tool self-organization at cutting 2. Cutting tool friction control due to the alloying of the HSS-based deformed compound powder material*, Wear, Vol. 214, Issue 2, 1998, s. 279–286.
- [42] Garbacz H., Ossowski M., Wieceński P., *Mikrostruktura i właściwości warstw międzymetalicznych na stopie Ti-6Al-4V*, Problemy eksploatacji, Nr 1, 2007, s. 45–56.
- [43] Garkunov D.N., Kragelskii I.V., *Selective Atomic Transfer, Scientific Discovery Diploma No. 41, in: USSR Discoveries for 1957–1967*, TsNIPI, Moscow 1968, s. 52–53.
- [44] Garkunov D.N., *Tribotechnika*, Masinostrojenje, Moskwa 1985.
- [45] Garkunov D.N., *Tribotechnology (Wear and No-wear)*, Textbook, Moscow 2001.
- [46] Geib K.M., Wilmsen C.W., *Iron carbide formed by reacting surface hydrocarbons with an iron film*, Surface Science Spectra, Vol. 1, Issue 3, 1992, s. 297–300.

- [47] Gershman I.S., Bushe N.A., *Compatibility of tribosystems, in self-organization during friction. Advanced surface engineered materials and systems designed*, Taylor and Francis, London 2006.
- [48] Gershman I.S., Bushe N.A., *Realization of dissipative self-organization of friction surface in tribosystems*, *Trenie Iznos*, Vol. 16, Issue 1, 1995, s. 61–70.
- [49] Gershman I.S., Bushe N.A., *Elements of thermodynamics and self-organization during friction, in self-organization during friction. Advanced surface engineered materials and systems designed*, Taylor and Francis, London 2006.
- [50] Gershman I.S., Bushe N.A., *Thin films and self-organization during friction under the current collection conditions*, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 186, Issues 3, 2004, s. 405–411.
- [51] Gershman I.S., *Formation of secondary structures and the self-organization process of tribosystems during friction with the collection of electric current, in self-organization during friction. Advanced surface engineered materials and systems designed*, Taylor and Francis, London 2006.
- [52] Godlewski S., *Samoorganizacja nanostruktur molekularnych na powierzchni tlenków metali*, Rozprawa doktorska, Kraków 2011.
- [53] Golubets V., Pashechko M.I., Stefanishin I.B., Dzyub A.G., *Wear resistance of hot gas sprayed eutectic coatings in a corrosive medium*, *Materials Science*, Vol. 25, Issue 5, 1989, s. 512–517.
- [54] Goły M., *Struktura i właściwości warstw wierzchnich po obróbce cieplno-chemicznej na wybranych materiałach*, Rozprawa doktorska, Kraków 2012.
- [55] Gorecki T., *Konstituowanie warstw wierzchnich odpornych na ścieranie ze stopów eutektycznych na podstawie układu równowagi fazowej Fe-Mn-C-B*, Rozprawa doktorska, Lublin 2003.
- [56] Gorskii V.V., Gripachevskii A.N., Krivitskii B.M., Tsitovich V.A., *Secondary structures of friction at the surface of bronze alloyed with tungsten disulfide*, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 32, Issue 5, 1993, s. 404–408.
- [57] Gorskii V.V., Gripachevskii A.N., Vereshchak A.V., Krivitskii B.M., Tsitovich V.A., *Structural and phase transformations with friction in a bronze-tungsten disulfide composite*, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 32, Issue 4, 1993, s. 308–313.
- [58] Granat K., *Wieloskładnikowe stopy Fe-C-Cr-Si odporne na zużycie przeznaczone na odlewy i warstwy napawane*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
- [59] Guo Ch., Zhou J., Chen J., Zhao J., Yu Y., Zhou H., *High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni composite coatings*, *Wear*, Vol. 270, Issues 7–8, 2011, s. 492–498.
- [60] Guoqing C., Xuesong F., Yanhui W., Shan L., Wenlong Z., *Microstructure and wear properties of nickel-based surfacing deposited by plasma transferred arc welding*, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 228, Issue 1, 2013, s. 276–282.

- [61] Guzik J., Marczak R., *Istota, model i możliwości wykorzystania zjawiska Garkunowa w technice*, Materiały konferencyjne nt. Problemy niekonwencjonalnych układów łożyskowych, 1995.
- [62] Hadad M., Bandyopadhyay P.P., Michler J., Lesage J., *Tribological behaviour of thermally sprayed Ti-Cr-Si coatings*, Wear, Vol. 267, Issues 5–8, 2009, s. 1002–1008.
- [63] Haken H., *Information and self-organization: A macroscopic approach to complex systems*, Springer Science and Business Media, Berlin 2006.
- [64] Haken H., *Introduction to synergetics. synergetics. Cooperative phenomena in multi-component systems*, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Stuttgart 1973.
- [65] Hebda M., Wachal A., *Trybologia*, WNT, Warszawa 1980.
- [66] Hejwowski T., *Nowoczesne powłoki nakładane cieplnie odporne na zużycie ścierne i erozyjne*, Politechnika Lubelska, Lublin 2013.
- [67] Hejwowski T., Weroński A., *Wytwarzanie powłok odpornych na zużycie*, Politechnika Lubelska, Lublin 2000.
- [68] Hogmark S., Jacobson S., Larsson M., *Design and evaluation of tribological coatings*, Wear, Vol. 246, Issues 1–2, 2000, s. 20–33.
- [69] Holmberg K., Ronkainen H., Matthews A., *Tribology of thin coatings*, Ceramics International, Vol. 26, Issue 7, 2000, s. 787–795.
- [70] Hornung J., Zikin A., Pichelbauer K., Kalin M., Kirchgaßner M., *Influence of cooling speed on the microstructure and wear behaviour of hypereutectic Fe-Cr-C hardfacings*, Materials Science and Engineering, Vol. 576, 2013, s. 243–251.
- [71] Hutchings I.M., *Tribology: friction and wear of engineering materials*, Edward Arnold, 1992.
- [72] Ilie F., *Experimental researches concerning the tribological behaviour of sliding bearing couple functioning with selective transfer*, Tribology, Vol. 1, 2002, s. 70–76.
- [73] Ilie F., *Some aspects concerning the thermo regime in the condition of selective transfer for the journal-shoe friction couple*, Tribology, Vol. 1, 2003, s. 270–277.
- [74] Ilie F., *Studies and researches concerning the tribological behaviour of friction couple functioning with selective transfer*, Tribology International, Vol. 39, Issue 8, 2006, s. 774–780.
- [75] Ilie F., *Study tribological of thin superficial layers formed in the friction couples through selective transfer*, Technical Publishing House, Bucharest 2002.
- [76] *Informacje uzyskane od firmy Wolco produkującej materiały spawalnicze.*
- [77] Janecki J., Hebda M., *Tarcie, smarowanie i zużycie części maszyn*, WNT, Warszawa 1972.
- [78] Jędrzychowska S., Wieczorek A., *Analiza wielopierwiastkowa środków smarowych z wykorzystaniem techniki spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali*, Nafta-Gaz, Nr 6, 2013, s. 476–485.
- [79] Jianliang L., Dangsheng X., *Tribological behavior of graphite-containing nickel-based composite as function of temperature, load and counterface*, Wear, Vol. 266, Issues 1–2, 2009, s. 360–367.

- [80] Kaczmarek J., Wojciechowicz B., *Zmiany w strategii badań eksploatacyjnej warstwy wierzchniej*, Tribologia, Tom 26, Nr 6, 1995, s. 629–652.
- [81] Kandeve M., Vencel A., Assenova E., *Influence of “valena” metal-plating additive on the friction properties of ball bearings*, Tribological Journal BULTRIB (International Conference BULTRIB '13), Vol. 4, 2014, s. 18–24.
- [82] Kelsall R., Hamley I.W., Geoghegan M., *Nanotechnologie*, PWN, Warszawa 2008.
- [83] Klepka M., *Wyznaczenie składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych materiałów o dużym nieporządku strukturalnym metodami spektroskopowymi*, Rozprawa doktorska, Warszawa 2008.
- [84] Klimpel A., Dobrzanski L.A., Lisiecki A., Janicki D., *The study of properties of Ni-WC wires surfaced deposits*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 164–165, 2005, s. 1046–1055.
- [85] Klimpel A., *Napawanie i natryskiwanie cieplne*, WNT, Warszawa 2009.
- [86] Kolesnichenko L.F., Polotai V.V., Ilyushenko V.M., *Study of the wear resistance of deposited eutectic alloys on iron base*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 8, Issue 9, 1969, s. 727–731.
- [87] Kossko I., *Analiza Augera struktur wtórnych na powierzchni materiałów ceramicznych i metalicznych formowanych przy tarcii w środowisku powietrza i zawierającym węgiel*, Kijewski Instytut Inżynierów Awiacji Cywilnej, Rozprawa doktorska, Kijów 1992.
- [88] Kostetskii B.I., *Basic conditions of tribological system self-organization*, Trybologia, No 4, 1988, s. 4–7.
- [89] Kostetskii B.I., Zazimko O.V., *Physicochemical effect of environment in processes of self-organization of materials during friction*, Materials Science, Vol. 26, Issue 6, 1990, s. 650–656.
- [90] Kot M., *Contact mechanics of coating-substrate systems: Monolayer and multilayer coatings*, Archives of Civil and Mechanical Engineering, Vol. 12, Issue 4, 2012, s. 464–470.
- [91] Kotnarowski A., Makowski R., Piczugin W.F., *Osobliwości oddziaływania materiałów smarnych na powierzchnię metalu w procesie tarcia*, Tribologia, Nr 4, 2003, s. 229–235.
- [92] Kotnarowski A., *Wytwarzanie powłok ochronnych skojarzeń tarciovych środków transportu w procesach tarcia*, Logistyka, Nr 2, 2010, s. 1747–1756.
- [93] Kovalev A.I., Fox-Rabinovich G.S., Wainstein D.L., Mishina V.P., *Studying the structure of films generated on HSS-based de-formed powder materials cutting tool surface*, Wear, Vol. 238, Issue 2, 2000, s. 81–92.
- [94] Król M., *Zastosowanie metalopolimerów do polepszenia sprawności i trwałości silników spalinowych*, Materiały konferencyjne "Problemy bezzużyciowego tarcia w maszynach", 1993, s. 196–204.
- [95] Kubiczek M., Stankiewicz G., Gazdowicz J., *Badania składu chemicznego wieloskładnikowych stopów na osnowie niklu i kobaltu*, Prace IMŻ, Tom 62, Nr 1, 2010, s. 265–270.

- [96] Kuksenova L.I., Poljakov A.A., Rybakova L.M., *Lubricating materials and the selective transfer phenomenon under friction*, Vestn. Machinostrojenje, No 1, 1990, s. 35–40.
- [97] Kula P., *Inżynieria warstwy wierzchniej*, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000.
- [98] Kuo Ch.W., Fan Ch., Wu S.H., Wu W., *Microstructure and wear characteristics of hypoeutectic, eutectic and hypereutectic (Cr,Fe)₂₃C₆ carbides in hardfacing alloys*, Materials Transactions, Vol. 48, No 9, 2007, s. 2324–2328.
- [99] Kurbatkin I.I., Mironov A.E., Toder I.A., Markova T.F., *Secondary structures in the friction pair steel-polyurethane with metal powder fillers*, Journal of Friction and Wear, Vol. 29, No 6, 2008, s. 461–465.
- [100] Kuzharov A.S., Bulgarevich S.B., Burlakova V.E., Kuzharov A.A., Akimova E.E., Konoplev B.G., Ageev O.A., *Molecular mechanisms of self-organization in friction. Part VII. Fluctuations of the tribo-EMF and stepwise coagulation of copper nanoclusters when the servovit film appears under the effect of wearlessness*, Journal of Friction and Wear, Vol. 30, Issue 4, 2009 s. 271–276.
- [101] Kuźmin N.N., Szuwałow E.A., Trankovsaya G.R., Muravieva T.I., *Methods of analysis of surface structures formed during friction*, Friction and wear (in Russian), Vol. 17, No 4, 1996, s. 480–486.
- [102] Laber S., *Badania własności eksploatacyjnych i smarnych uszlachetniacza metalu Motor Life Professional*, Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra 2003.
- [103] Lawrowski Z., *Tribologia, tarcie, zużywanie i smarowanie*, PWN, Warszawa 1993.
- [104] Legutko S., Nosal S., *Kształtowanie technologicznej i eksploatacyjnej warstwy wierzchniej części maszyn*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Polska Akademia Nauk, 2004.
- [105] Lenik K., Paszczko M., Duriagina Z., Dziedzic K., Barszcz M., *The surface self-organization in process friction and corrosion of composite materials*, Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 30, Issue 1, 2008, s. 9–12.
- [106] Lin Y.C., Chen H.M., Chen Y.C., *Microstructures and wear properties of various clad layers of the Fe-W-C-B-Cr system*, Surface and Coatings Technology, Vol. 236, 2013, s. 410–419.
- [107] Liu C., Chen L., Zhou J., Zhou H., Chen J., *Tribological properties of adaptive phosphate composite coatings with addition of silver and molybdenum disulfide*, Applied Surface Science, Vol. 300, 2014, s. 111–116.
- [108] Liu D., Liu R., Wei Y., Ma Y., Zhu K., *Microstructure and wear properties of Fe-15Cr-2.5Ti-2C-xB wt.% hardfacing alloys*, Applied Surface Science, Vol. 271, 2013, s. 253–259.
- [109] Liubimov V., Musiał J., Styp-Rekowski M., *Diagnozowanie stanu struktury geometrycznej powierzchni o rozwiniętej rzeźbie*, Diagnostyka, Nr 33, 2005, s. 129–134.
- [110] Lubas J., *Tribologiczne właściwości stali z borem w węzłach ciernych smarowanych olejami silnikowymi*, Czasopismo Techniczne. Mechanika, Nr 109, Z.4-M, 2012, s. 153–163.

- [111] Lubimov D., Dolgoplov K., *Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry; Micromechanisms controlling the structural evolution of tribosystems*, InTech, 2011.
- [112] Luo Q., Zhou Z., Rainforth W., Bolton M., *Effect of tribofilm formation on the dry sliding friction and wear properties of magnetron sputtered TiAlCrYN coatings*, Tribology Letters, Vol. 34, Issue 2, 2009, s. 113–124.
- [113] Lyubchenko E., Aksyonova S., *The influence of nano-particle additive to lubricating oils on the structure and properties of friction surfaces*, Tribology, Vol. 17, Issue 1, 2011, s. 33–36.
- [114] Makowska M., *Badanie tribochemicznych przemian węglowodorów alifatycznych w warunkach tarcia*, Rozprawa doktorska, Łódź 2001.
- [115] Marczak R., *Postęp w badaniach zjawiska Garkonowa*, Materiały konferencyjne "Problemy bezzużyciowego tarcia w maszynach", 1993, s. 126–137.
- [116] Matuszewska A., *Tribologiczna ocena efektywności środków smarowych przeznaczonych do stalowych węzłów tarcia*, Rozprawa doktorska, Kraków 2008.
- [117] Matuszewski M., Musiał J., Styp-Rekowski M., *Procedura doboru warunków i parametrów procesu technologicznego w aspekcie cech eksploatacyjnej warstwy wierzchniej*, Tribologia, Nr 6, 2012, s. 113–119.
- [118] Matuszewski M., *Przydatność parametrów struktury geometrycznej powierzchni w diagnozowaniu stanu par kinematycznych*, Diagnostyka, Nr 33, 2005, s. 117–122.
- [119] Mendez P.F., Barnes N., Bell K., Borle S.D., Gajapathi S.S., Guest S.D., Izadi H., Gol A., Wood G., *Welding processes for wear resistant overlays*, Journal of Manufacturing Processes, Vol. 16, Issue 1, 2014, s. 4–25.
- [120] Miguel J.M., Guilemany J.M., Vizcaino S., *Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes*, Tribology International, Vol. 36, Issue 3, 2003, s. 181–187.
- [121] Molenda J., Grądkowski M., *Tribochemiczne oddziaływania pomiędzy dialkyloditiofosforanem cynku oraz 3-alliloksy-1,2-propanodiolem*, Tribologia, Nr 5, 2003, s. 111–121.
- [122] Molenda J., *Instrumentalna identyfikacja struktury chemicznej warstw wierzchnich i granicznych*, Tribochemia, Warsztaty tribologiczne, Radom 2008.
- [123] Montusiewicz J., *Wspomaganie procesów projektowania i planowania wytwarzania w budowie i eksploatacji maszyn metodami analizy wielokryterialnej*, Politechnika Lubelska, Lublin 2012.
- [124] Musiał J., *Zmiany zachodzące w warstwie wierzchniej w kolejnych fazach jej istnienia*, Tribologia: tarcie, zużycie, smarowanie, Nr 3, 2008, s. 365–374.
- [125] Myshkin N.K., *Friction transfer film formation in boundary lubrication*, Wear, Vol. 245, Issues 1–2, 2000, s. 116–124.
- [126] Nastaj T., *Badanie odporności na zużycie ścierne powłok napawanych stopami na bazie niklu*, Eksploatacja i niezawodność, Nr 2, 2003, s. 49–51.
- [127] Nicolis G., Prigogine I., *Self-organization in nonequilibrium system*, John Wiley and Sons, New York 1977.

- [128] Ninga L., Veldhuis S.C., Yamamoto K., *Investigation of wear behavior and chip formation for cutting tools with nano-multilayered TiAlCrN/NbN PVD coating*, International Journal of Machine Tools and Manufacture, Vol. 48, Issue 6, 2008, s. 656–665.
- [129] Nosal S., *Tribologia. Wprowadzenie do zagadnień tarcia, zużywania i smarowania*, Politechnika Poznańska, Poznań 2012.
- [130] Nosonovsky M., *Entropy in tribology: in the search for applications*, Entropy, 12(6), 2010, s. 1345–1390.
- [131] Nosonovsky M., *Self-organization at the frictional interface for green tribology*, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Vol. 368, Issue 1929, 2010, s. 4755–4774.
- [132] Novitskii V.G., Gavrilyuk V.P., Lakhnenko V.L., Panasenکو D.D., Khoruzhii V.Ya., Kal'chuk N.A., *Effect of original structure of Fe-Cr-Cu-C cast composites on their tribological behavior and formation of secondary structure under sliding friction*, Journal of Friction and Wear, Vol. 33, Issue 6, 2012, s. 422–432.
- [133] Novytskyi V.G., Havryliuk V.P., Panasenکو D.D., *Effect of tin on the wear resistance and secondary structure of cast composites of the Fe-Cr-Cu-C-Ti system under sliding friction*, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 49, Issues 7–8, 2007, s. 346–353.
- [134] Ozimina D., *Przeciwwużyciowe warstwy wierzchnie w układach tribologicznych*, Monografia nr 33, Politechnika Świętokrzyska, 2002.
- [135] Padgurskas J., Rukuiža R., Jankauskas V., Andriūsis A., Žunda A., *Tribological running-in investigation and surface analysis of copper coats made by electro-impulsive spraying*, Surface and Coatings Technology, Vol. 205, Issue 10, 2011, s. 3328–3333.
- [136] Padgurskas J., Snitka V., Jankauskas V., Andriusis A., *Selective transfer phenomenon in lubricated sliding surfaces with copper and its alloy coatings made by electro-pulse spraying*, Wear, Vol. 260, Issue 6, 2006, s. 652–661.
- [137] Sheppard P., Koiprasert H., *Effect of W dissolution in NiCrBSi-WC and NiBSi-WC arc sprayed coatings on wear behaviors*, Wear, Vol. 317, Issues 1–2, 2014, s. 194–200.
- [138] Pashechko M., Dombiski Ya., *A microstructure analysis of surface of friction and mechanism of wear of eutecticum coverages of the system Fe-Mn-C-B alloyed Si, Ni and Cr at growing of motor-car tires shallow*, Problems of Tribology, Vol. 4, 2011, s. 45–51.
- [139] Pashechko M., Dziedzic K., Barszcz M., *Badania struktury i właściwości warstw wierzchnich powłok ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B*, Inżynieria materiałowa, Vol. 33, Nr 2, 2012, s. 82–85.
- [140] Pashechko M., Dziedzic K., Barszcz M., *The wear mechanism of coating of the eutectic composition of Fe-Mn-Si-CB-Ni-Cr*, Problems of tribology, Vol. 1, 2011, s. 37–43.
- [141] Pashechko M., Dziedzic K., Barszcz M., *Właściwości tribologiczne powłoki eutektycznej Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr*, Inżynieria powierzchni, Nr 1, 2011, s. 40–45.

- [142] Pashechko M., Dziedzic K., Barszcz M., *Zmiany struktury warstwy wierzchniej powłok ze stopów eutektycznych Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr po tarcu ze stala C45*, Inżynieria powierzchni, Nr 1, 2012, s. 28–32.
- [143] Pashechko M., Gołubiec W., Czerniec M., *Formowanie i odporność frykcyjna pokryć eutektycznych*, Naukowa Dumka, Kijów 1993.
- [144] Pashechko M., Gołubiec W., Pashechko Myk., *Segregacja atomów przy frykcji w systemach Fe-Mn-C-B*, Problems of Tribology, Vol. 49, 2006, s. 25–29.
- [145] Pashechko M., Gorecki T., *Konstituowanie warstw wierzchnich odpornych na zużycie ściernie ze stopów eutektycznych na podstawie układu równowagi fazowej Fe-Mn-C-B*, [W:] Świć A., Technologiczne systemy informacyjne w inżynierii produkcji i kształceniu technicznym, Lublin 2001, s. 379–387.
- [146] Pashechko M., Gorecki T., *Segregacja atomów w warstwach wierzchnich przy zużyciu ściernym stopów eutektycznych układu Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr*, [W:] Świć A., Zagadnienia dydaktyczne w środowisku systemów technologicznych, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 2003.
- [147] Pashechko M., Gorecki T., *Technologia otrzymywania proszków metali*, Przegląd Mechaniczny, Nr 12, 2006, s. 69–70.
- [148] Pashechko M., Kondyr A., Kosko I., *Spectral and thermodynamic analysis of wear products in a B₄C-ShKh15-steel friction couple*, Materials Science, Vol. 38, Issue 3, 2002, s. 407–412.
- [149] Pashechko M., Lenik K., *Segregation of atom of the eutectic alloys Fe-Mn-C-B at friction wear*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 18, Issue 1–2, 2006, s. 467–470.
- [150] Pashechko M., Lenik K., *Segregation of atoms of the eutectic alloy Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr at friction wear*, Wear, Vol. 267, Issues 5–8, 2009, s. 1301–1304.
- [151] Pashechko M., Lenik K., *Segregation of carbon in surface layers of during friction of eutectic alloys based on Fe-Mn-C-B modified Si, Ni, Cr, Al and Sc*, The problems of friction and wear (in Russia), Vol. 45, 2006, s. 160–169.
- [152] Pashechko M., Lenik K., Barszcz M., Dziedzic K., *Regeneracja części maszyn roboczych metodą napawania z wykorzystaniem stopów eutektycznych*, Zeszyty Budowa Maszyn, Nr 12, 2009, s. 125–127.
- [153] Pashechko M., Lenik K., Kondyr A., Bohun L., *Calculation of phase equilibrium in Fe-B-C-O system*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 28, Issue 8, 2007, s. 483–488.
- [154] Pashechko M., Malec M., Barszcz M., Dziedzic K., *Zastosowanie materiałów eutektycznych układu Fe-Mn-C-B o podwyższonej odporności na zużycie do regeneracji części maszyn*, [W:] Jachowicz T., Wybrane zagadnienia badawcze obróbki plastycznej i cieplnej metali oraz przetwórstwa tworzyw sztucznych, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 2009.
- [155] Pashechko M., Vasiliv K., Rudkovskii E., *Thermodynamics of processes occurring during the application of coatings by hot metallization*, Powder Metallurgy And Metal Ceramics, Vol. 36, Issues 11–12, 1997, s. 614–620.

- [156] Pashechko M., *Wear resistance of eutectic coatings of the Fe-Mn-C-B system alloyed with Si, Ni, and Cr*, Materials Science, Vol. 46, Issue 5, 2011, s. 695–701.
- [157] Pashechko M.I., Dziedzic K., Barszcz M., *Study of the structure and properties of wear-resistant eutectic Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr coatings*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 52, Issues 7–8, 2013, s. 469–476.
- [158] Paszeczko M., Lenik K., Czerniec M., Gorecki T., *Konstituowanie warstwy wierzchniej z wykorzystaniem kompozytów eutektycznych układu Fe-Mn-C-B-Si*, Inżynieria powierzchni, Nr 2, 2001, s. 27–31.
- [159] Pawlak Z., Kosse V., Oloyede A., Rauckyte T., Kopkowski A., Hargreaves D., Pai R., Macintosh D., *The antiwear effectiveness of micellar zinc phosphates and copper oxide through friction-induced cross-linking*, Austrib 06 – International Tribology Conference, 2006, s. 1–6.
- [160] PN-61/H-04503 *Odczynniki do badania mikrostruktury stopów żelaza*.
- [161] PN-63/H-04504 *Badanie mikrostruktury stalowych wyrobów hutniczych – Cementyt trzeciorzędowy – Pasmowość – Struktura Widmannstaettena*.
- [162] PN-79/H-04329 *Badania wytrzymałościowe metali. Badanie zużycia metali lub ich warstw dyfuzyjnych w procesie tarcia przy wzrastającym nacisku jednostkowym na maszynie typu Amsler*.
- [163] PN-82/H-04332 *Badania zużycia metali i ich warstw dyfuzyjnych w procesie tarcia ślizgowego na maszynie Amslera*.
- [164] PN-87/M-04250 *Warstwa wierzchnia. Terminologia*.
- [165] PN-EN ISO 4287:1999 *Specyfikacje geometrii wyrobów – Struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa – Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni*.
- [166] PN-EN ISO 6507-1:2007 *Metale – Pomiar twardości sposobem Vickersa – Metoda badań*.
- [167] PN-EN ISO 6507-1:2007 *Pomiar twardości metodą Vickersa*.
- [168] PN-EN ISO 6508-1:2007 *Metale – Pomiar twardości sposobem Rockwella – Część 1: Metoda badań (skale A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T)*.
- [169] Pogrebnjak A.D., Pshyk A.V., Beresnev V.M., Zhollybekov B.R., *Protection of specimens against friction and wear using titanium-based multicomponent nanocomposite coatings: A review*, Journal of Friction and Wear, Vol. 35, Issue 1, 2014, s. 55–66.
- [170] Polzer G., Assenova E., Dr. Tsermaa, *Copper frictional coatings under conditions of selective transfer*, Tribological Journal BULTRIB (Papers from the Conference BULTRIB 12), 2012, ss. 6.
- [171] Praca zbiorowa pod red. Piotra Konieczki i Jacka Namieśnika, *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, WNT, Warszawa 2007.
- [172] Prigogine I., Nicolis G., *Self-organisation in nonequilibrium systems: towards a dynamics of complexity*, Bifurcation Analysis, 1985, s. 3–12.
- [173] Prigogine I., Stengers I., *Order out of chaos*, Bantam Books, USA 1984.
- [174] Protasov B.V., *Energetic relations in triboconjugation and forecast of its durability*, Saratov. Univ., Saratov 1979.

- [175] Rai D., Singh B., Singh J., *Characterisation of wear behavior of different microstructures in Ni-Cr-Mo-V steel*, Wear, Vol. 263, Issues 1–6, 2007, s. 821–829.
- [176] Riviere J.C., Myhra S., *Handbook of surface and interface analysis: Methods for problem-solving*, Taylor and Francis Group, Boca Raton 2009.
- [177] Rybakova L.M., Kuksenova L.I., *Metal structure and wear resistance*, Masinostrojenje, 1982.
- [178] Sahoo P., *Engineering tribology*, Prentice-Hall of Indiana Pvt. Ltd., 2005.
- [179] Scholl M., Devanathan R., Clayton P., *Abrasive and dry sliding wear resistance of Fe-Mo-Ni-Si and Fe-Mo-Ni-Si-C weld hardfacing alloys*, Wear, Vol. 135, Issue 2, 1990, s. 355–368.
- [180] Schouwenaars R., Jacobo V.H., Ortiz A., *Microstructure aspect of wear in soft tribological*, Wear, Vol. 263, Issues 1–6, 2007, s. 727–735.
- [181] Shpenkov G.P., *Friction surface phenomena*, Elsevier, Amsterdam 1995.
- [182] Strony internetowe: [dostęp: grudzień 2013] Baza danych XPS, Centre Nationale de la Recherche Scientifique, <http://www.lasurface.com/xps>.
- [183] Strony internetowe: [dostęp: grudzień 2013] Baza danych XPS, National Institute of Standards and Technology, X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps>.
- [184] Strony internetowe: [dostęp: grudzień 2013] Baza danych XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages, <http://www.xpsfitting.com>.
- [185] Strony internetowe: [dostęp: grudzień 2013] CasaXPS, <http://www.casaxps.com>.
- [186] Surowska B., Bieniaś J., *Composite layers on titanium and Ti6Al4V alloy for medical applications*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 43, Issue 1, 2010, s. 162–169.
- [187] Surowska B., *Biomateriały metalowe oraz połączenia metal-ceramika w zastosowaniach stomatologicznych*, Politechnika Lubelska, Lublin 2009.
- [188] Szczerek M., Wiśniewski M., *Tribologia i tribotechnika*, Instytut Technologii Eksploatacji, Radom 2000.
- [189] Tacikowski M., Rudnicki J., Walkowicz J., Wierzchoń T., *Odporność na zużycie przez tarcie azotowanych jarzeniowo powłok chromu na stopie magnezu typu Mg-Al-Zn*, Inżynieria powierzchni, Nr 4, 2007, s. 18–22.
- [190] Veinthal R., Sergejev F., Zikin A., Tarbe R., Hornung J., *Abrasive impact wear and surface fatigue wear behaviour of Fe-Cr-C PTA overlays*, Wear, Vol. 301, Issues 1–2, 2013, s. 102–108.
- [191] Voevodin A.A., Zabinski J.S., *Supertough wear-resistant coatings with "chameleon" surface adaptation*, Thin Solid Films, Vol. 370, Issues 1–2, 2000, s. 223–231.
- [192] Wachal A., *Krytyczna analiza procesu selektywnego przenoszenia*, Tribologia, Nr 5–6, 1997, s. 963–970.
- [193] Wachal A., *Rola selektywnego przenoszenia w tribologii*, Paliwa, oleje i smary w eksploatacji, Nr 63, 1999, s. 29–33.

- [194] Walton J., Fairley N., *The Casa Cookbook – Part 2: XPS Image Processing*, Acolyte Science, U.K. 2011.
- [195] Wieczorek A., *Ocena możliwości wykorzystania techniki spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali do badania zawartości szkodliwych i kancerogennych metali ciężkich w produktach naftowych*, Nafta-gaz, Nr 10, 2012, s. 699–707.
- [196] Xinhong W., Fang H., Xuemei L., Shiyao Q., Zengda Z., *Microstructure and wear properties of the Fe-Ti-V-Mo-C hardfacing alloy*, Wear, Vol. 265, Issues 5–6, 2008, s. 583–589.
- [197] Xinhong W., Zengda Z., Sili S., Shiyao Q., *Microstructure and wear properties of insitu TiC/FeCrBSi composite coating prepared by gas tungsten arc welding*, Wear, Vol. 260, Issues 1–2, 2006, s. 705–710.
- [198] Yang J., Tian J., Hao F., Dan T., Ren X., Yang Y., Yang Q., *Microstructure and wear resistance of the hypereutectic Fe-Cr-C alloy hardfacing metals with different La₂O₃ additives*, Applied Surface Science, Vol. 289, 2014, s. 437–444.
- [199] Yüksel N., Sahin S., *Wear behavior-hardness-microstructure relation of Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-B based hardfacing alloys*, Materials and Design, Vol. 58, 2014, s. 491–498.
- [200] Zwierzycki W., Grądkowski M., *Fizyczne podstawy doboru materiałów na elementy maszyn współpracujące tarcioowo*, Instytut Technologii Eksploatacji, Radom 2000.
- [201] Żurowski W., *Przenoszenie cząstek w procesie tarcia suchego*, Logistyka, 3/2011, s. 3173–3182.

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska podejmuje problematykę badania samoorganizacji powierzchni powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu podczas tarcia ze stalą C45. W pracy przedstawiono stan zagadnienia dotyczący warstwy wierzchniej ze szczególnym uwzględnieniem stanu technologicznej i eksploatacyjnej warstwy wierzchniej oraz zjawisk samoorganizacji powierzchni w procesie tarcia. Przeanalizowano również nowoczesne metody badań powierzchni tarcia a także opisano rodzaje i otrzymywanie powłok odpornych na zużycie ściernie.

Powłoki otrzymano metodą napawania łukowego z użyciem drutu proszkowego. Badania odporności na zużycie przeprowadzono dla powłok eutektycznych z zastosowaniem węzła tarcia trzpień-tarcza w warunkach tarcia ślizgowego, w modelowych środowiskach smarnych. Zastosowano powierzchniowo-aktywny (olej glicerynowy) i nieaktywny (smar wazelinowy) środek smarny. Przeprowadzone badania tribologiczne wykazały, że współpraca powłoki ze stopu eutektycznego z przeciwpróbką ze stali C45 przy smarowaniu powierzchniowo-aktywnym środkiem smarnym powoduje znaczną poprawę właściwości tribologicznych niż przy zastosowaniu nieaktywnego środka smarnego. Wykazano, że otrzymany efekt związany jest z samoorganizacją powierzchni tarcia.

W celu określenia wpływu czynników fizykochemicznych procesu tarcia na występowanie zjawiska samoorganizacji powierzchni powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu oraz wpływu tego zjawiska na trwałość węzłów tarcia przeprowadzono odpowiednie badania. Wykonano je przed testami tribologicznymi jak również po ich zakończeniu. Były one ukierunkowane na określenie składu chemicznego, składu fazowego, zmian składu chemicznego, zmian mikro- i nanotwardości oraz charakteru wiązań chemicznych pierwiastków i ich procentowego udziału w materiale.

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano wnioski dotyczące pozytywnego wpływu samoorganizacji powierzchni tarcia powłoki ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B modyfikowanego Si, Ni, Cr, Cu podczas tarcia ze stalą C45. Przedstawione wyniki badań pokazują, że możliwe jest uzyskanie bezużyciowego tarcia w rozważanym skojarzeniu tarciovym. Przeprowadzone badania umożliwiły również wytypowanie składu chemicznego stopu eutektycznego o najkorzystniejszych właściwościach tribologicznych (wykazującego samoorganizację powierzchni tarcia) przeznaczonego do otrzymywania metodą napawania powłok odpornych na zużycie.

ABSTRACT

The paper concerns the research on self-organization of the surface of coating of eutectic alloy Fe-Mn-C-B modified Si, Ni, Cr, Cu with friction with C45 steel. The paper presents the condition of the issue concerning the surface layer with particular emphasis on the condition of technological and operational surface layer and the phenomena of self-organization of the surface in the process of friction. One has also analyzed the modern methods of testing the friction surface, and describes the types and production of coatings resistant to wear.

The coatings were obtained by arc welding using a flux-cored wire. Tests of resistance to wear were carried out for eutectic coatings with use of the friction pair pin-on-disc in the conditions of sliding friction, in model lubricating environments. The surface-active (glycerol oil) and inactive (Vaseline grease) lubricant was used. Tribological tests carried out showed that cooperation of eutectic alloy coating with counterbody of C45 steel with lubrication with surface-active lubricant results in a significant improvement in tribological properties than in case of the lubrication with surface-inactive lubricant. The resulting effect is related to the self-organization of friction surface.

In order to determine the effect of physicochemical factors on the friction process on the occurrence of the phenomenon of self-organization of the surface of coatings of an eutectic alloy of Fe-Mn-C-B modified with Si, Ni, Cr, Cu, and its impact on the stability of friction nodes, appropriate tests were carried out. They were made before tribological tests, as well as after their completion. They were directed at determining the chemical composition, phase composition, chemical changes, changes in micro- and nanohardness and the nature of chemical bonds of elements and their percentage composition in the material.

Based on the obtained results one formulated the conclusions concerning the positive impact of self-organization of the friction surface of the coating of eutectic alloy Fe-Mn-C-B modified with Si, Ni, Cr, Cu, during friction against C45 steel. The results show that it is possible to obtain non-wear friction in reasonable friction combination. The study also allowed predicting the chemical composition of the eutectic alloy that has good tribological properties (exhibiting self-organization of the friction surface) intended to receive by method of padding the wear resistant coatings.

ZAŁĄCZNIKI

Wolco Sp. z o.o.

ul. Związkowa 23
20-148 Lublin



LIST INTENCYJNY

Marcin Barszcz
Doktorant
Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny

Po zapoznaniu się z założeniami realizowanej przez mgr Marcina Barszcza rozprawy doktorskiej pt. „Wpływ samoorganizacji powierzchni podczas tarcia powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B na trwałość wybranych elementów maszyn” informujemy, że przedsiębiorstwo Wolco sp z o.o. jest zainteresowane jej wynikami. Praca jest realizowana na Wydziale Mechanicznym Politechniki Lubelskiej pod przewodnictwem prof. dr hab. inż. Mychajło Paszczko.

Biorąc pod uwagę charakter działalności firmy jesteśmy zainteresowani możliwością produkowania drutów proszkowych o stopiwie eutektycznym Fe-Mn-C-B modyfikowanym Si, Ni, Cr, Cu. Uważamy, że może przyczynić się to do wzrostu innowacyjności i konkurencyjności firmy. Przedsiębiorstwo jest zainteresowane kontynuowaniem nawiązanej współpracy.

.....

.....

URZĄD PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
Kancelaria Ogólna
Al. Niepodległości 188/192
00-950 Warszawa
skr. poczt. 203

Wpłynęło
dnia 26.04.2013
RW-3111.2013

Warszawa, 2013-04-17

BA-III/P.403566/Potw.1/iskow
POLITECHNIKA LUBELSKA
BIURO RZECZNIKA
PATENTOWEGO
recz. pat. Tomasz Milczek
ul. Nadbystrzycka 40 A
20-618 Lublin

Nasz znak: BA-III/P.403566/Potw.1/iskow
Wasz znak: RW-288/2013

POTWIERDZENIE

Urząd Patentowy RP stwierdza, że dnia 2013-04-17 przyjęto wniosek o udzielenie patentu na wynalazek pt.:

Stop eutektyczny na osnowie żelaza z dodatkiem miedzi

Zgłoszenie oznaczono numerem **P.403566**

[WIPO ST 10/C PL403566]

Zgłaszający: **POLITECHNIKA LUBELSKA**, Lublin, Polska

Pouczenie:

1. Strony oraz ich przedstawiciele i pełnomocnicy mają obowiązek zawiadomić Urząd o każdej zmianie swojego adresu. W razie zaniedbania tego obowiązku doręczenie pisma pod dotychczasowym adresem ma skutek prawny (art. 41 kpa).
2. W korespondencji należy powoływać się na nr P.403566.
3. O zgłoszeniu wynalazku Urząd Patentowy dokonuje ogłoszenia niezwłocznie po upływie 18 miesięcy od daty pierwszeństwa do uzyskania patentu. Zgłaszający może w okresie 12 miesięcy od daty pierwszeństwa złożyć wniosek o dokonanie ogłoszenia w terminie wcześniejszym (art. 43 ustawy Prawo Własności Przemysłowej).

Za zgodność z oryginałem

Lublin, dn. 29.04.2015

SPECJALISTA

hwoja Skowron

POLITECHNIKA LUBELSKA
Biuro Rzecznika Patentowego
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
tel. 81 538 41 30, fax 81 538 41 70

RZECZNIK PATENTOWY

mgr inż. Tomasz Milczek
Nr ew. 2796

