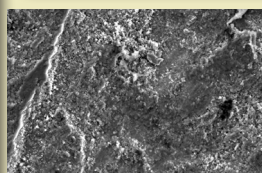
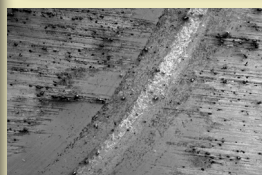
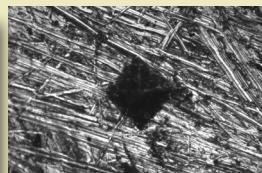
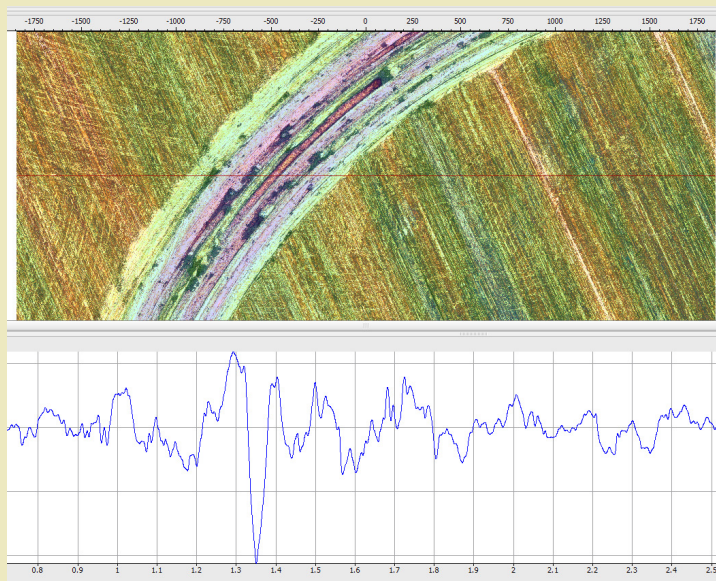




*Mychajło Paszczko, Volodymyr Holubets,
Krzysztof Dziedzic, Marcin Barszcz, Jerzy Montusiewicz*

TRIBOTECHNIKA

Triboprocessy, materiały, technologie, optymalizacja



Tribotechnika

Triboprocessy, materiały, technologie,
optymalizacja

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Elektrotechniki i Informatyki
ul. Nadbystrzycka 38A
20-618 Lublin

Politechnika Lubelska
Wydział Podstaw Techniki
ul. Nadbystrzycka 38
20-618 Lublin

Mychajło Paszeczko, Volodymyr Holubets,
Krzysztof Dzedzic, Marcin Barszcz, Jerzy Montusiewicz

Tribotechnika

Tribopprocesy, materiały, technologie,
optymalizacja



Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
Lublin 2020

Recenzent:

prof. dr hab. inż. Antoni Świć, Politechnika Lubelska

Redakcja techniczna: Mychajło Pasieczko, Krzysztof Dziedzic, Marcin Barszcz

Badania zostały sfinansowane z Projektu Politechnika Lubelska – Regionalna Inicjatywa Doskonałości ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na podstawie umowy nr 030/RID/2018/19

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2020

ISBN: 978-83-7947-428-8

Wydawca: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
www.biblioteka.pollub.pl/wydawnictwa
ul. Nadbystrzycka 36C, 20-618 Lublin
tel. (81) 538-46-59

Druk: DjaF – 30-092 Kraków, ul. Kmietowicza 1/1
www.djaf.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 50 egz.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	9
ABSTRACT.....	9
PODSTAWOWE POJĘCIA.....	11
WSTĘP	17
1. SELEKTYWNE PRZENOSZENIE.....	19
1.1. Istota selektywnego przenoszenia	19
1.2. Mechanizm tworzenia warstwy serwowitnej	24
1.3. Struktura warstwy serwowitnej.....	28
1.4. Fizyczne podstawy redukcji zużycia i sił tarcia podczas selektywnego przenoszenia	30
Literatura	34
2. SEGREGACJA POWIERZCHNIOWA.....	37
2.1. Modele warstwy granicznej – osobliwości i mechanizm segregacji powierzchniowej	37
2.2. Wpływ warstw powierzchniowych na właściwości mechaniczne powierzchni ciał stałych	44
Literatura	48
3. MATERIAŁY TRIBOTECHNICZNE.....	50
3.1. Materiały przeciwcierne	50
3.2. Materiały cierne.....	53
Literatura	60
4. METODY ZWIĘKSZANIA ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE ELEMENTÓW MASZYN.....	62
4.1. Konstrukcyjne metody zwiększania odporności na zużycie elementów maszyn	62
4.1.1. Główne zasady konstruowania węzłów tarcia.....	62
4.1.2. Zasady doboru materiałów na węzły tarcia	64
4.2. Metody eksploatacyjne podwyższenia odporności na zużycie elementów węzłów tarcia	65
4.2.1. Pojęcia ogólne	65
4.2.2. Rola materiałów smarujących w procesie eksploatacji maszyn	65

4.3. Technologiczne metody zwiększania odporności na zużycie elementów maszyn	66
Literatura	73
5. DOCIERANIE ELEMENTÓW MASZYN	75
5.1. Zużycie i docieralność	75
5.2. Docieranie i smarowanie	77
Literatura	78
6. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI TRIBOTECHNICZNE POWŁOK (TRIBOTECHNOLOGIE)	79
6.1. Powłoki dyfuzyjne	79
6.2. Elektrolityczne powłoki kompozytowe	87
6.3. Powłoki uzyskane przez napawanie	89
6.4. Powłoki otrzymane przy użyciu skoncentrowanych źródeł energii	92
6.4.1. Napawanie	93
6.4.2. Natryskiwanie plazmowe	97
6.4.3. Powłoki dwuwarstwowe	101
6.4.4. Powłoki otrzymane obróbką elektroiskrową	103
6.4.5. Powłoki otrzymywane implantacją jonową	105
6.5. Osobliwości strukturalne i odporność powłok na zużycie	107
6.5.1. Struktura i odporność na zużycie warstw napawanych	107
6.5.2. Struktura i odporność na zużycie warstw plazmowych ...	112
6.5.3. Struktura i odporność na zużycie powłok plazmowych po obróbce laserem	114
6.5.4. Struktura i właściwości tribotechniczne powłok dwuwarstwowych	117
6.5.5. Kawitacyjna odporność na zużycie powłok	119
Literatura	122
7. ŚRODKI SMARNE I ICH DODATKI	125
7.1. Środki smarne	125
7.1.1. Klasyfikacja środków smarnych	125
7.1.2. Eksploatacyjno-techniczne wymagania dla smarów	126
7.2. Dodatki do środków smarnych	127
7.2.1. Dodatki depresorne	129
7.2.2. Dodatki dyspergujące	130
7.2.3. Dodatki antyfrykcyjne	130
7.2.4. Dodatki lepkościowe	130
7.2.5. Dodatki antypianowe	130

7.2.6. Dodatki docierające	130
7.2.7. Dodatki przeciwutleniające i antykorozyjne	131
7.2.8. Inne rodzaje dodatków	131
Literatura	132
8. BIOTECHNOLOGICZNE ŚRODKI ZWIĘKSZENIA ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE ELEMENTÓW MASZYN.....	133
8.1. Mikrobiologiczna modyfikacja powierzchni węzłów tarcia	133
8.2. Materiały biotechnologiczne	138
Literatura	140
9. PODEJMOWANIE DECYZJI WIELOKRYTERIALNYCH W BADANIACH TRIBOLOGICZNYCH	141
9.1. Sformułowanie zadania optymalizacji wielokryterialnej.....	141
9.2. Opis opracowanych metod oceny wielokryterialnej	144
9.3. Zbudowanie zadania optymalizacji wielokryterialnej dla rodziny stopów eutektycznych.....	146
9.4. Procedura postępowania przy przeprowadzaniu oceny wielokryterialnej	148
9.5. Oceny wielokryterialne powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr.....	149
Literatura	151

STRESZCZENIE

Istotny wpływ na zużycie wywołane tarcieniem mają warstwy wierzchnie par trących otrzymywane zarówno w procesie technologicznym jak i kształtowane w procesie eksploatacji. W monografii autorzy omawiają zagadnienia z zakresu tribotechniki. Warstwa wierzchnia materiałów, jej skład chemiczny i struktura w dużym stopniu określają charakterystyki tribotechniczne węzłów tarcia. W poszczególnych rozdziałach przedstawiono zjawisko selektywnego przenoszenia i jego wpływ na redukcję zużycia oraz zjawisko segregacji powierzchniowej. Scharakteryzowano stosowane materiały tribotechniczne, metody zwiększania trwałości węzłów tarcia oraz procesy docierania materiałów. Autorzy omówili także właściwości tribotechniczne różnych rodzajów powłok oraz biotechnologiczne środki zwiększania odporności na zużycie. Autorzy w monografii zawarli również problematykę podejmowania decyzji wielokryterialnych w badaniach tribologicznych. Zaprezentowane metody optymalizacji wielokryterialnej zostały z powodzeniem zastosowane do oceny właściwości przeciwzużyciowych opracowanej i przebadanej tribologicznie rodziny stopów eutektycznych na podstawie układu Fe-Mn-C-B.

Słowa kluczowe: tribotechnika, samoorganizacja, selektywne przenoszenie, optymalizacja.

ABSTRACT

The surface layers of friction couples obtained by technological methods as well as friction induced layers have significant impact on the wear caused by friction. In the monograph, authors discuss issues related to tribology. The surface layer of material, its chemical composition and structure largely determine the tribotechnical performance of conjugated surfaces. Chapters present the phenomenon of material selective transfer and its influence on wear reduction as well as the phenomenon of chemical elements surface segregation. The functional tribotechnical materials, methods of improving friction units wear resistance and materials friction processes were characterized. Authors also have discussed the tribotechnical properties of various types coatings and biotechnological means of increasing wear resistance. The authors of the monograph also discussed the issues of multi-criteria decision making in tribological research. Proposed methods of multi-criteria optimization were successfully used to assess wear resistance of the developed and tribologically tested family of Fe-Mn-C-B eutectic alloys.

Key words: tribotechnology, self-organization, selective material transfer, optimization.

PODSTAWOWE POJĘCIA

<i>Antyfrukcyjność</i>	jakościowa charakterystyka właściwości materiałów ciernych, zapewniająca normalną pracę w warunkach tarcia.
<i>Dodatki</i>	to substancje dodawane w niewielkich ilościach do środków smarnych i specjalnych płynów w celu nadania im nowych właściwości lub zmiany istniejących.
<i>Dotarcie</i>	proces zmiany chropowatości powierzchni tarcia oraz fizycznych i mechanicznych właściwości warstw powierzchniowych materiału w początkowym okresie tarcia, które zwykle zachodzą w stałych warunkach zewnętrznych w celu zmniejszenia tarcia i intensywności zużycia.
<i>Droga tarcia</i>	jest to droga od początku ruchu do całkowitego zatrzymania współpracujących elementów.
<i>Gradient właściwości mechanicznych</i>	jest to wektor charakteryzujący zmianę właściwości mechanicznych elementu pary tarcia względem normalnej do powierzchni tarcia.
<i>Intensywność zużycia</i>	jest stosunkiem wartości zużycia do przedziału czasu, podczas, którego powstało zużycie.
<i>Szczepianie</i>	proces wystąpienia i rozwoju uszkodzenia powierzchni tarcia spowodowany adhezją i przenoszeniem materiału.
<i>Kompatybilność</i>	zdolność dwóch lub większej liczby materiałów do wykonywania wspólnych funkcji.
<i>Materiał smarny</i>	jest to materiał, który wprowadza się na powierzchnię lub do węzła tarcia w celu zmniejszenia siły tarcia i (albo) intensywności zużycia.
<i>Materiały antyfrukcyjne</i>	materiały na pary trące wykorzystywane do pracy w węzłach nośnych lub prowadzących (łożyskach ślizgowych), których współczynnik tarcia wynosi 0,001–0,05 w obecności smarowania i 0,004–0,5 przy jego braku.
<i>Materiały tarciove</i>	materiały przeznaczone lub stosowane do pracy w węzłach, które pochłaniają lub rozpraszają energię kinetyczną (hamulce, sprzęgła, dławiki).
<i>Modelowanie</i>	badanie obiektu modelującego, opartego na jego podobieństwie do obiektu rzeczywistego i jego konstrukcji,

	co przewiduje jego badanie i przenoszenie otrzymanych informacji na obiekt modelujący.
Największa siła tarcia statycznego	siła tarcia spoczynkowego, przy nieznacznym przekroczeniu, której następuje powstanie ruchu.
Obciążenie jednostkowe	nacisk, równy stosunkowi normalnego obciążenia elementu (siły) do nominalnego obszaru styku, na który działa.
Oddziaływanie adhezyjne (przy tarcu)	powstanie wiązania w procesie tarcia między warstwami na powierzchniach styku z wyraźnie określoną granicą ciał stycznych.
Odporność na zużycie	zdolność materiału do odporności na zużycie w pewnych warunkach tarcia, oszacowana według wielkości, odwrotnej prędkości zużycia lub intensywności zużycia.
Podwójny (dualny) charakter tarcia	teoria tarcia, która rozważa tarcie i zużycie jako objętościowe odkształcenie materiału i wyeliminowanie wiązań międzymolekularnych (miejsc szepiania), które występują między sąsiednimi obszarami powierzchni tarcia.
Połączenie adhezyjne	miejscowe połączenie dwóch ciał stałych w wyniku przyczepności, które występuje podczas tarcia.
Powierzchnia tarcia	jest powierzchnią ciał, które biorą udział w procesie tarcia. Charakteryzuje się makrogeometrycznymi, mikrogeometrycznymi, fizycznymi, mechanicznymi, chemicznymi i innymi właściwościami.
Praca tarcia	to energia przekazywana przez system termodynamiczny (parę tarcia) do środowiska zewnętrznego i materiałów elementów pary trącej podczas zmiany parametrów zewnętrznych systemu.
Prędkość poślizgu	różnica prędkości ciał w punktach zetknięcia podczas ślizgania.
Produkty zużycia	cząstki materiału oddzielone w procesie zużycia.
Przeciwpróbka	element pary tarcia, który współpracuje z materiałem tarcia (próbką).
Siła tarcia	jest siłą oporu względnego przesunięcia jednego ciała po powierzchni innego pod wpływem siły zewnętrznej.
Ślizganie	ruch dwóch ciał względem siebie, podczas którego ich prędkości na odcinku powierzchni styku są inne według wartości lub kierunku.

<i>Smarowanie</i>	działanie (dostarczenie materiału smarnego do powierzchni tarcia) środka smarnego, który powoduje zmniejszenie siły tarcia i (lub) intensywności zużycia między dwiema powierzchniami.
<i>Struktury wtórne (przy tarcu)</i>	nowe fazy (obiekt cienkowarstwowy), które formują się podczas tarcia w wyniku oddziaływania warstw powierzchniowych ciał stałych, materiałów smarowych i środowiska gazowego.
<i>Tarcie graniczne</i>	tarcie dwóch ciał stałych w obecności warstwy cieczy na powierzchni tarcia o właściwościach różniących się od jej właściwości objętościowych.
<i>Tarcie płynne</i>	tarcie dwóch ciał stałych, oddzielonych warstwą cieczy, w której zachowują się jej właściwości objętościowe.
<i>Tarcie ruchowe</i>	tarcie dwóch ciał, które się wzajemnie przemieszczają.
<i>Tarcie spoczynkowe</i>	tarcie dwóch ciał przy mikroprzemieszczeniach przed przejściem do ruchu względnego.
<i>Tarcie suche</i>	tarcie dwóch ciał przy braku materiału smarnego na powierzchni tarcia.
<i>Tarcie toczone</i>	tarcie ruchowe dwóch ciał stałych, przy którym ich prędkości w punktach zetknięcia są takie same pod względem wielkości i kierunku.
<i>Tarcie wewnętrzne</i>	występuje podczas przemieszczenia części tego samego ciała, które jest związane z dwoma różnymi grupami zjawisk – niesprężystością i deformacją plastyczną.
<i>Tarcie zewnętrzne</i>	zjawisko oporu przeciw przesunięciu względnemu, które występuje pomiędzy dwoma ciałami w strefach oddziaływania powierzchni wraz z rozproszeniem energii.
<i>Teoria tarcia</i>	system przedstawienia podstawowych praw procesu tarcia (zużycia), oparty na jego idealizacji i określeniu wiodącego mechanizmu oddziaływania ciał kontaktujących.
<i>Triboanaliza</i>	rozdział tribologii obejmujący problemy gromadzenia i systematyzacji informacji naukowych na temat podstawowych procesów tarcia, mający na celu prognozowanie wyników oddziaływania kontaktowego ciał stałych w zadanych warunkach.
<i>Tribochemia</i>	zajmuje się oddziaływaniem powierzchni stykających się z chemicznie aktywnym środowiskiem. Obejmuje problemy

korozji przy tarcu, podstawy chemiczne selektywnego przenoszenia i oddziaływanie z powierzchnią elementów substancji chemicznie-aktywnych, które powstają w procesie tarcia w wyniku degradacji polimeru lub środka smarującego.

<i>Tribodiagnostyka</i>	zestaw metod i zasobów ciągłej kontroli i sterowania stanem charakterystyk tarciovo-zużyciowych elementów i węzłów tarcia. Najbardziej zaawansowane są: akustyczno-emisyjna, promieniotwórcza, elektrofizyczna, temperaturowa, wibroakustyczna, aerograficzna.
<i>Tribofizyka</i>	analizuje aspekty fizyczne oddziaływania powierzchni kontaktujących się przy ich wzajemnym przemieszczeniu.
<i>Tribologia</i>	nauka o procesach tarcia, zużycia i smarowania.
<i>Tribotester</i>	jest laboratoryjnym urządzeniem pomiarowym do badania wielkości charakteryzujących procesy tarcia, smarowania i zużycia.
<i>Tribometria</i>	obejmuje metody i narzędzia do pomiaru podstawowych parametrów oddziaływania ciernego: siły tarcia, zużycia, temperatury, odkształcenia itd. i jest podstawą wszystkich rodzajów badań eksperymentalnych (modelowych, laboratoryjnych i eksploatacyjnych) w tribologii.
<i>Tribomonitoring</i>	rozdział tribologii, który składa się z tribometrii i tribodiagnostyki.
<i>Tribosystem</i>	złożony system tribodynamiczny, powstały w wyniku współoddziaływania ciał tarcia, a także środowiska pośredniczącego i środowiska zewnętrznego.
<i>Tribotechnika</i>	nauka o oddziaływaniu kontaktowym ciał stałych przy ich ruchu względnym, która obejmuje problematykę tarcia, zużycia i smarowania maszyn. Dzieli się na: tribochemię, tribofizykę i tribomechanikę.
<i>Tribotechnologia</i>	część tribologii, która bada aspekty tribotechniczne tworzenia elementów, obróbki materiałów, uzyskania wymaganych właściwości powierzchni tarcia, węzłów i elementów, stosowania powłok funkcjonalnych, itd.
<i>Uszkodzenie</i>	naruszenie prawidłowego funkcjonowania obiektu lub jego części ze względu na wpływ czynników zewnętrznych, które przekraczają wielkości określone w dokumentacji.

Warstwa tlenkowa (na powierzchni tarcia)	warstwa składająca się głównie z tlenków metali, która formuje się podczas tarcia w wyniku oddziaływania metalu z tlenem pochodzącym z powietrza lub materiałem smarującym.
Warstwy graniczne (warstwy smarujące)	warstwy powstające w wyniku adsorpcji molekuł polarnych węglowodorów na powierzchni ciał stałych (metali) pod wpływem fazy stałej.
Warstwy serwowitne	metalowe powłoki ochronne powstające podczas tarcia
Współczynnik tarcia	jest stosunkiem siły tarcia do normalnej współrzędnej sił zewnętrznych działających na powierzchniach ciała.
Wydajność	stan obiektu, w którym jest on w stanie wykonać określone funkcje, zachowując wartości określonych parametrów w granicach ustalonych w dokumentacji normatywnej i technicznej.
Wzmocnienie deformacyjne	wzmacnianie materiału przez odkształcenie plastyczne przy jego obciążeniu powyżej granicy plastyczności.
Zadzior	uszkodzenie powierzchni tarcia w postaci szerokich i głębokich bruzd w kierunku poślizgu.
Zużycie (powierzchni tarcia)	proces zużycia i odkształcenia powierzchni styku.
Zużycie wagowe	masa zużytej substancji ΔQ usuniętej z powierzchni o nominalnym polu styku A_a na jednostkę drogi tarcia L .
Zużycie	proces niszczenia i oddzielenia materiału z powierzchni ciała stałego i (albo) gromadzenia jego resztkowych deformacji przy tarcu, co przejawia się w stopniowej zmianie rozmiarów i (albo) kształtu ciała.
Zużycie abrazyjne	zużycie mechaniczne materiałów w wyniku cięcia, skrawania lub bruzdowania ciałami stałymi lub cząsteczkami, które znajdują się w stanie zamocowanym lub wolnym.
Zużycie erozyjne	(odmiana zużycia korozyjno-erozyjnego) to proces niszczenia warstwy wierzchniej elementów maszyn, polegający na powstawaniu ubytków materiału w wyniku oddziaływania cząstek ciał stałych, cieczy i gazów o dużej energii kinetycznej lub prądu elektrycznego.
Zużycie hydroabrazyjne	zużycie wskutek działania ciał stałych lub cząstek przy ich przepływie w cieczy (gazie).

(gazowo-abrazyjne)

<i>Zużycie kawitacyjne</i>	zużycie mechaniczne podczas ruchu ciała stałego w stosunku do cieczy, w której pęcherzyki gazu zamykają się blisko powierzchni, powodując miejscowe wysokie ciśnienie uderzeniowe lub wysoką temperaturę.
<i>Zużycie kawitacyjno-erozyjne</i>	złożony proces korozyjno-mechaniczny, który jest efektem mikro-uderzeniowego wpływu cieczy na powierzchni elementów.
<i>Zużycie wodorowe</i>	jest procesem niszczenia metalowego elementu parą tarcia wskutek absorpcji wodoru.
<i>Zużycie zmęczeniowe</i>	zużycie powierzchni tarcia lub jej obszarów w wyniku powtarzającego się odkształcenia mikroobjętości materiału, które prowadzi do pojawienia się pęknięć i oddzielenia cząstek materiału.

WSTĘP

Zużycie części maszyn i urządzeń na skutek tarcia od zawsze stanowiło problem dla inżynierów zajmujących się konstruowaniem i doбором materiałów na elementy węzłów tarcia. To od niego, w głównej mierze, zależy trwałość całego urządzenia lub maszyny, a także okres bezawaryjności co ostatecznie przekłada się na jakość ich pracy.

W wielu przypadkach elementy części maszyn i urządzeń współpracujących tarciowo pracują w bardzo ciężkich i zmiennych warunkach. Wiąże się to ze stosowaniem materiałów o odpowiednich własnościach użytkowych, zastosowaniem specjalistycznych metod obróbki warstwy wierzchniej oraz środków smarnych i technik smarowania. Z pewnością ma to znaczny wpływ na pracę układów tribologicznych oraz ich przydatność do określonych warunków pracy. Dlatego aktualne prace i prowadzone badania mają na celu poszukiwanie nowych rozwiązań konstrukcyjnych i materiałowych wpływających na zmniejszenie kosztów wytwarzania i eksploatacji maszyn i urządzeń. Obszary, w których występuje tarcie przekładają się na sprawność mechaniczną układu. W literaturze przedmiotu specjaliści oceniają, że z całkowitej ilości energii, która zostaje wytworzona aż 30-50% zostaje tracona na pokonywanie oporów tarcia.

Istotny wpływ na zużycie wywołane tarcie mają warstwy wierzchnie par trących otrzymywane zarówno w procesie technologicznym jak i kształtowane w procesie eksploatacji. W celu zmniejszenia zużycia, najczęściej dąży się do zwiększenia twardości technologicznej warstwy wierzchniej. 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 niestabilizowane wielkości oporów tarcia i zużycia, wzrost temperatury, częściowa utrata środka smarnego lub jego właściwości) tradycyjne metody podwyższenia odporności na zużycie poprzez podwyższenie twardości, a tym samym trwałości eksploatacyjnej, nie zawsze w pełni są efektywne. Jednym z rozwiązań przeciwdziałającym tym problemom jest poszukiwanie materiałów, które w procesie tarcia przyczyniają się do tworzenia eksploatacyjnej warstwy wierzchniej.

Duży wpływ na tworzenie eksploatacyjnej warstwy wierzchniej mają także wymuszenia zewnętrzne oraz czynniki związane z otoczeniem (np. wilgotność, rodzaj medium otaczającego, temperatura). Przy pewnej krytycznej wartości tych wielkości osiągnięta zostaje energia aktywacji, powodująca przemiany fazowe i strukturalne w warstwach przypowierzchniowych. 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 ma to istotny wpływ na poprawę właściwości tribologicznych węzłów tarcia.

W ostatnich latach bardzo często przy pracach mających na celu zwiększenie trwałości eksploatacyjnej węzłów tarcia stosuje się ocenę i analizę wielokryterialną oraz wspomaganie komputerowe w modelowaniu procesów tribologicznych. Obserwuje się nieustanny rozwój zastosowania wspomagania komputerowego w prowadzeniu szeroko rozumianych badań tribologicznych i materiałowych.

1. SELEKTYWNE PRZENOSZENIE

W połowie lat 50. podczas badania stanu technicznego węzłów tarcia samolotu IŁ na różnych etapach jego eksploatacji odkryto zjawisko samoistnego powstawania cienkiej warstwy miedzi na powierzchniach wysokoobciążonych węzłów tarcia stal-brąz smarowanych mieszaniną alkoholu glicerynowego. Cienka warstwa miedzi o grubości 1–2 μm w procesie tarcia pokrywa zarówno powierzchnię brązu jak i stali. Wpływa to na znaczne zmniejszenie zużycia pary trącej i siły tarcia (około 10 razy). Prawie w tym samym czasie, podobne zjawisko zostało odkryte w parach tarcia stal-brąz podczas smarowania CIATIM–201 (w złączach przegubowo-śrubowych samolotów) i w parze stal-stal w węzłach tarcia smarowanych mieszaniną oleisto-freonową sprężarki lodówki domowej.

1.1. Istota selektywnego przenoszenia

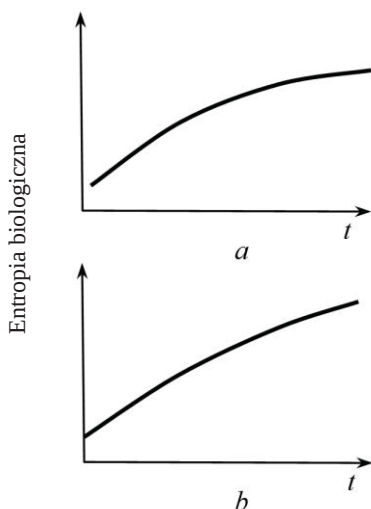
Badania wykazały, że cienka warstwa miedzi w parze trącej brąz-stal formowana jest przez rozpuszczanie anodowe brązu (elementy stopowe tj. cynk, aluminium, żelazo znajdują się w materiale smarnym i powierzchnia zostaje wzbogacona w miedź). Po pokryciu powierzchni brązu i stali warstwą miedzi zatrzymuje się rozpuszczanie, ustala się tryb selektywnego przeniesienia (SP). W węzłach tarcia sprężarki lodówki domowej, warstwa miedzi w parze stal-stal, powstawała w wyniku rozpuszczania warstwy wierzchniej materiału chłodniczych rur miedzianych sprężarki. Jony miedzi, przenikając w oleisto-freonową mieszaninę przemieszczały się do strefy tarcia, w której tworzyła się warstwa ochronna miedzi. Sprężarki lodówek mogą pracować bez napraw przez wiele lat.

W 1966 roku Państwowy Komitet ZSRR w sprawach wynalazków i odkryć zarejestrował selektywne przeniesienie (efekt bezzużyciowego tarcia) jako odkrycie naukowe z priorytetem od dnia 12 listopada 1956. Od 1968 roku prowadzone są badania nad mechanizmem SP i rozwojem nowych metod walki ze zużyciem na podstawie ustalonego zjawiska.

W poszukiwaniu nowych sposobów polepszenia odporności na ścieranie elementów maszyn zaleca się zwrócić uwagę na zjawiska zachodzące w środowisku naturalnym. Analiza obciążonych połączeń ruchowych pokazuje, że w przyrodzie istnieją tylko dwa typy węzłów tarcia – otwarte i zamknięte. W otwartych węzłach tarcia pracuje materiał stały ze stałym np. zębami zwierząt. Natomiast zamknięte węzły tarcia mogą tworzyć np. stawy organizmów żywych. Są one "skonstruowane" na zasadach, które nie są wykorzystywane w budowie maszyn. W takim przypadku na twardej kości znajduje się miękka chrząstka, na której jest cienka, ruchoma warstwa. Współpracująca powierzchnia ma taką samą strukturę. W stawach w parze tarcia współpracują dwa identyczne materiały (miękki z miękkim). Należy zauważyć, że takie pary tarcia (np.

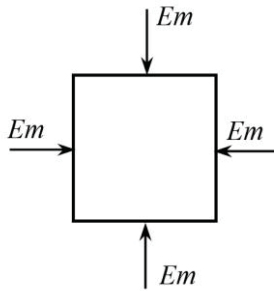
u zwierząt) są uniwersalnymi "bezzużyciowymi" węzłami tarcia. Wiadomym jest, że systemy biologiczne mają zdolność do samoodnawiania się i mogą pracować przez wiele lat bez widocznego zużycia.

Przez długi czas istniała sprzeczność praw rozwoju natury żywej i nieożywionej. Podstawowe prawo termodynamiki Clausiusa przewiduje wzrost entropii, czyli zaburzenia w systemie zamkniętym. Natomiast ewolucyjna teoria Darwina wskazuje, że teoria doboru naturalnego bazuje na wzroście stopnia organizowania systemów biologicznych. Te przeciwstawne prawa rozwoju mogą być przedstawione graficznie (Rys. 1.1). Jednakże w ostatnich dziesięcioleciach rozważano ewolucję biologiczną z cybernetycznego punktu widzenia i koncepcji automatycznej regulacji oraz informacji zwrotnych, które w znacznym stopniu połączyły ze sobą te dwie podstawowe zasady rozwoju świata.



Rys. 1.1. Wzrost zaburzenia zgodnie z drugim prawem termodynamiki według Clausiusa (a) i wzrost stopnia organizowania według prawa Darwina (b)

Poza wymienionymi zasadami główną rolę w tym przypadku należy przypisać spontanicznemu kształtowaniu struktur w systemach otwartych na poziomie molekularnym. Stwierdzono, że w układach otwartych (Rys. 1.2), które stale otrzymują ze środowiska zewnętrznego ujemną entropię i substancję, mogą występować stany stacjonarne nierównowagowe o wysokim stopniu uporządkowania.



Rys. 1.2. Możliwość spontanicznego powstawania struktury w systemie otwartym

Według termodynamiki procesów nierównowagowych nowe struktury mogą występować w środowisku naturalnym w przypadku, gdy są spełnione następujące cztery konieczne warunki:

1. jest systemem termodynamicznie otwartym, czyli może wymieniać się materiałem m i (lub) energią E ze środowiskiem,
2. dynamiczne równania układu są nieliniowe,
3. odchylenie od równowagi przekracza wartość krytyczną,
4. procesy mikroskopowe występują kooperacyjnie.

Drużga zasada termodynamiki jest związana z pierwszym warunkiem: w układach zdolnych do formowania struktur, nie jest naruszona, ale przejawia się jedynie w bardziej ogólnej formie. Warunek drugi i trzeci wskazuje na konieczność odejścia od tradycyjnych fizycznych reprezentacji liniowych i przejścia do strefy nieliniowej, gdzie w pewnych warunkach może wystąpić spontaniczne uporządkowanie. Czwarty warunek uwzględnia przyczynowość powstawania procesów, które występują na poziomie mikroskopowym, przy obecności szczególnych związków, które prowadzą do spontanicznego powstawania struktur.

W niektórych zjawiskach w nieożywionej naturze nie ma oczywiście żadnych oznak samoorganizacji, obserwowany jest rozpad systemu i wzrost entropii. Przykładowo kawałek zwykłego cukru, umieszczony na powietrzu, po pewnym czasie odparowuje i znika. Nie występuje zjawisko odwrotne, cukier "z niczego" nie powstaje. Ślad samolotu na niebie, składający się z skroplonej pary wodnej, wkrótce zniknie. Istnieje wiele podobnych przykładów.

Ale są też inne przykłady. W pewnych warunkach para wodna w powietrzu tworzy spadające płatki śniegu. Mają one prawidłowy kształt i strukturę wyższej organizacji niż zwykła para. Z roztopionych metali lub roztworów soli powstają kryształy. Są to przykłady samoorganizacji.

Samoorganizacja nie jest uniwersalną własnością materii i istnieje tylko pod pewnymi warunkami wewnętrznymi i zewnętrznymi. Ta właściwość nie jest jednak związana z żadną konkretną klasą substancji.

Węzeł tarcia w przyrodzie nieożywionej również może spełniać wymagania samoorganizacji, w przypadku gdy jest system otwartym. Dostarczana jest do niego energia z silnika elektrycznego, która obraca mechanizm lub energia z silnika spalinowego. Zwykle węzły tarcia są smarowane. Materiał smarny składa się z zestawu identycznych elementów, w tym przypadku molekuł. Może zawierać micelle i jony metali. To wszystko stwarza dobre warunki do samoorganizacji nowych struktur.

Do niedawna uważano, że tarcie jest procesem niszczącym. Odwrotna opinia była nieakceptowana, a także fakt, że można stworzyć węzeł tarcia, który nie zużywałby się.

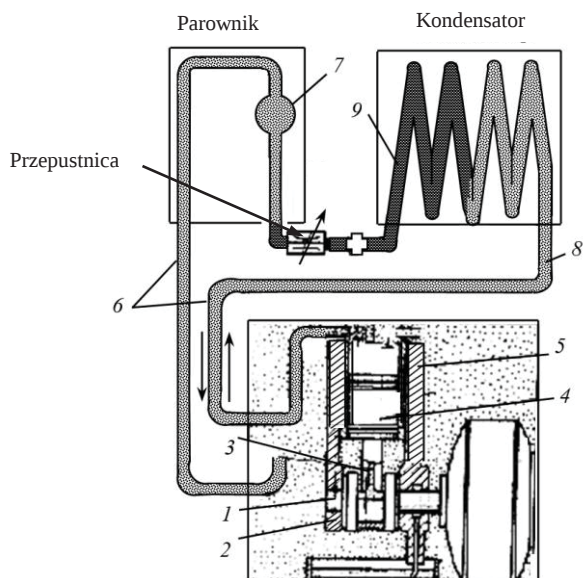
Rozważmy jeden z przykładów samoorganizacji – węzeł tarcia sprężarki lodówki domowej. Kompresor chłodziarki, jak już wspomniano, działa przez kilka lat w trudnych warunkach (ciągłe uruchamianie i zatrzymywanie) praktycznie bez zużycia. Elementy trące wykonane są ze stali. Materiałem smarującym jest mieszanina 50% smaru i 50% freonu. Podczas pracy na powierzchniach tarcia wału korbowego, łożysk, tłoków i cylindrów samoistnie powstaje cienka warstwa miedzi o grubości 1–2 μm . Warstwa jest utworzona z jonów miedzi, które powstają w smarze w wyniku niewielkiego procesu korozyjnego rur miedzianych chłodnicy. Do miejsca styku elementów trących, jony przenosi mieszanina chłodząca (freon i olej), która działa również jako materiał smarny (Rys. 1.3).

Aktywność mieszaniny smarno-freonowej (dotyczącej rur miedzianych chłodnicy) wzrasta z powodu tworzenia się w obszarze tarcia słabych kwasów (utlenianie smaru) przy początkowej eksploatacji sprężarki. Po powstaniu cienkiej warstwy miedzi w obszarze styku zmieniają się warunki tarcia elementów: ciśnienie jest obniżone, maleje siła tarcia i spada temperatura. W rezultacie procesy, które tworzą warstwę miedzi (utlenianie smaru i rozpuszczanie rur miedzianych), mogą się zatrzymać.

Tak więc, jak stwierdził A.K. Prokopenko, można zauważyć następujące okresy wzajemnie uwarunkowanych zjawisk, które występują w układzie smarnym sprężarki i na powierzchniach tarcia elementów.

Okres początkowy:

W parze ciernej stal-stal, materiał smarny jest utleniany. Utworzone kwasy rozpuszczają warstwy powierzchniowe rur miedzianych i dostarczają jony miedzi do układu smarowania. Jony miedzi, krążące w układzie smarnym, osadzają się na powierzchni elementów tylko w strefie ciernej. Na elementach trących powstają powierzchnie anodowe. Jony miedzi są wciągane w szczeliny powierzchni współpracujących. W wyniku oddziaływania jonów powstaje cienka warstwa miedzi, która pokrywa powierzchnię tarcia elementów.



Rys. 1.3. Schemat smarowania sprężarki domowej lodówki: 1 – wał korbowy, 2 – łożyska wału korbowego, 3 – korbowód, 4 – tłok, 5 – cylinder, 6 – rurka miedziana, 7 – pary freonu wysokiego ciśnienia, 8 – pary freonu niskiego ciśnienia, 9 – ciekły freon

Okres ustabilizowany:

Po tym, jak powierzchnie tarcia są pokryte warstwą miedzi, para trąca stal-stal staje się parą miedź-miedź, dzięki temu zmniejsza się intensywność utleniania mieszaniny olejowo-freonowej, zatrzymuje się rozpuszczenie rur miedzi.

W przypadku naruszenia ciągłości warstwy miedzi, warunki pracy powierzchni stykających się stają się trudniejsze. Powoduje to wzrost procesów utleniania w środku smarnym, a w konsekwencji rozpuszczanie rur miedzi i odzyskanie uszkodzonej powierzchni. Automatyzacja ochrony powierzchni tarcia przed zużyciem zapewnia długą i przeciwzużyciową pracę sprężarki.

W okresie zrównoważonego tarcia, warstwa miedzi nie niszczy się. Może przechodzić z jednej powierzchni czarnej na inną. Produkty zużycia pozostają w szczelinie w wyniku działania sił elektrycznych.

Na podstawie rozważanego przykładu można wnioskować, że tarcu mogą towarzyszyć procesy ewolucyjne, w wyniku których zniszczenie powierzchni staje się drugorzędne. Głównym jest zatem charakter tarcia, w którym występuje wymiana energii i masy ze środowiskiem zewnętrznym. Jony miedzi tworzą cienką warstwę, która chroni powierzchnie trące przed zużyciem.

Metalowa powłoka ochronna powstająca podczas tarcia nazywana jest "serwowitna" (od łacińskiego słowa *servare vitam* – chronić życie). Jest to substancja (w tym przypadku metal) utworzona przez strumień energii istniejący

w procesie tarcia. Tarcie nie może niszczyć warstwy, bo ją tworzy. Powstanie warstwy ochronnej odnosi się do nowej klasy zjawisk, które dotyczą procesu samoorganizacji. Badania nad zagadnieniem samoorganizacji są ciągle aktualne.

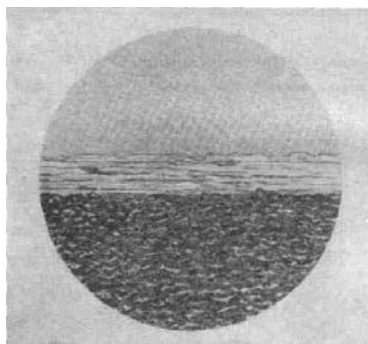
Podczas deformacji warstwa serwowitna nie ulega niszczeniu i nie ulega uszkodzeniu w wyniku zmęczenia. Wchłania ona wszystkie obciążenia, pokrywając chropowate powierzchnie elementów stalowych, które w wyniku tego praktycznie nie biorą udziału w procesie tarcia.

W tym miejscu należy przypomnieć sobie zasadę pracy węzła tarcia stworzonego przez naturę (stawy organizmów żywych). Jak już wspomniano, miękki materiał pracuje z miękkim. Obciążenia są rozmieszczone równomiernie na powierzchni tarcia, więc na jednostkę powierzchni przypada niewielkie obciążenie. Pozwala to przedłużyć trwałość węzła tarcia.

1.2. Mechanizm tworzenia warstwy serwowitnej

W zależności od rodzaju materiału smarnego, materiałów uczestniczących w pracy par oraz warunków tarcia, mechanizm tworzenia warstwy serwowitnej na powierzchniach ciernych może się różnić.

1. Powstanie warstwy serwowitnej w parze brąz-stal przy smarowaniu gliceryną. Gliceryna jest modelową cieczą, która łatwiej niż inne realizuje proces SP podczas tarcia pary stal-brąz. W pierwszym okresie działania pary następuje rozpuszczenie powierzchni tarcia brązu. Gliceryna działa podczas tarcia jako słaby kwas. Atomy składników stopowych brązu (cyna, cynk, żelazo, aluminium, itp.) przechodzą do materiału smarnego, co powoduje wzbogacenie powierzchni brązu atomami miedzi. Po opuszczeniu atomów składników stopowych powierzchni brązu odkształcenie przy tarcu powoduje dopływ dyfuzyjny nowych atomów składników stopowych do powierzchni, które w następstwie tego przenikają w materiał smarny. Tak więc warstwa brązu, która odkształca się przy tarcu, jest uwalniana od składników stopowych i staje się głównie miedzianą. Tworzy się w niej duża liczba wakansów, niektóre z nich nihilują, tworząc pory, które są wypełnione molekułami gliceryny. Gliceryna jest znana jako reduktor tlenu i podtlenu miedzi, więc powierzchnia cierna warstwy miedzianej wolna od warstw tlenkowych, jest bardzo aktywna i zdolna do łączenia z powierzchnią stali, ponieważ ma wolne związki. W rezultacie stalowa powierzchnia jest stopniowo pokrywana cienką warstwą miedzi. Ponieważ warstwa miedzi, która powstaje na powierzchni brązu, staje się cieńsza w wyniku jej przenoszenia na powierzchnię stalową, następuje dalsze rozpuszczanie powierzchni brązu. Proces ten trwa aż do utworzenia na obu powierzchniach stali i brązu miedzi o grubości 1–2 μm (Rys. 1.4).



Rys. 1.4. Warstwa miedzi na powierzchni stalowej (zgląd wycięto ukośnie)

Po tym, jak warstwa miedzi pokryje powierzchnie brązu i stali, molekuły gliceryny już nie mogą oddziaływać z brązem i "wyciągać" atomy składników stopowych. Proces rozpuszczania brązu jest zakończony i następuje tryb zrównoważony SP. Gliceryna przy tarcu niszczy warstewki tlenku na powierzchni stali (jest środkiem redukującym nie tylko dla miedzi). Zapewnia wysoką trwałość połączenia miedzianej warstwy z powierzchnią stalową. W rezultacie ta ostatnia jest pokryta warstwą miedzi. Para trąca stal-brąz staje się parą miedź-miedź. W procesie docierania, gdy ograniczona jest ilość materiału smarnego mogą tworzyć się w nim micle czyli cząstki miedzi otoczone gęstym pierścieniem molekuł materiału smarnego. Micle mają wewnątrz ładunek ujemny, który utrzymuje jony miedzi w szczelinie. Czasami micle wychodzą ze szczeliny. Wówczas pod wpływem pola elektrycznego, wchodzą one w wąskie szczeliny elementów współpracujących tarcio. Tworzą tam cienką warstwę miedzi. Powstanie warstwy miedzi na powierzchni brązu następuje w wyniku procesu elektrochemicznego (procesu rozpuszczania metalu). Zgodnie z prawem kinetyki elektrochemicznej prędkość rozpuszczania anodowego powinna wzrastać wraz ze wzrostem potencjału, ale w tym przypadku to nie występuje. Ze względu na tworzenie się warstwy serwowitnej pomiędzy obszarami anodowymi i katodowymi powierzchni brązu, proces rozpuszczania może także zatrzymać się. Nastąpi zrównoważony proces tarcia. Jeżeli z jakiegoś powodu warstwa miedzi niszczy się, ponownie odbywa się rozpuszczanie brązu i powierzchnia będzie wzbogacana miedzią aż do momentu, gdy ponownie nie wystąpi stan pasywny. Do tej pory został rozpatrzony mechanizm powstawania serwowitnej warstwy miedzi w parze stal-brąz w środowisku gliceryny. Gliceryna ma prostą formułę chemiczną i łatwo wywołuje warunki SP. W konstrukcjach rzeczywistych, gliceryna nie jest używana jako materiał smarny. Wcześniej w hydrosystemach samolotów jako hydropliny stosowano mieszaninę alkoholowo-

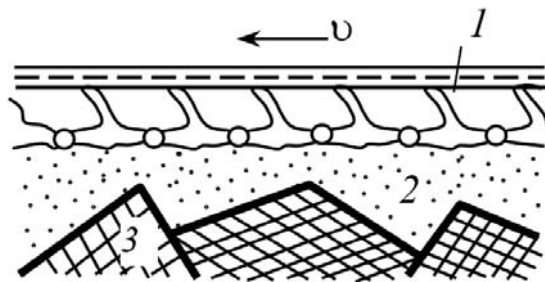
glicerynową, w której realizują się wszystkie wyższe opisane procesy. Następnie mieszaninę alkoholu i gliceryny zastąpiono (bardziej złożonym pod kątem chemicznym) hydroplynem AMG-10. W tej cieczy, warunki SP w parze stal-brąz zachodzą przy wyższym ciśnieniu. Płyn AMG-10 jest mniej aktywny pod względem chemicznym niż mieszanka alkoholowo-glicerynowa. Przy wysokich ciśnieniach proces SP pary brąz-stal może również wystąpić przy smarowaniu węzłów tarcia CIATIM-201 i zwykłymi olejami mineralnymi, w szczególności w węzłach tarcia z ruchem posuwisto-zwrotnym. Jak stwierdził A.N. Kurlov, kinematyka węzła tarcia wpływa znacząco na proces tworzenia warstwy serwowitnej. W parze odwrotnej proces tarcia SP pojawia się w większym stopniu, niż w prostej.

2. Serwowitna warstwa może być utworzona w węźle tarcia stal-stal podczas pracy z materiałami smarnymi zawierającymi małe cząstki brązu, miedzi, ołowiu, srebra i innych. W przypadku smarowania CIATIM-201 z dodatkami sproszkowanej miedzi, brązu lub mosiądzu, a także ołowiu w parze stal-stal powierzchnie elementów pokrywają się cienką warstwą składającą się ze sproszkowanych metali. W procesie pracy proszki częściowo rozpuszczają się w materiałach smarnych. W wyniku reaktywacji warstw tlenkowych mocno szczepiają się ze sobą, tworząc warstwę serwowitną. Takie warstwy materiałów plastycznych są porowate i zawierają smar w porach. Zmniejsza się współczynnik tarcia przy dużych obciążeniach, a powierzchnie stalowe nie ulegają zużyciu.
3. W przemyśle M.W. Golub i E.N. Hryski opracowali szereg materiałów sproszkowanych spiekanych działających w procesie SP. Materiał spiekany wytwarzany jest z mieszaniny proszków drobno dyspersyjnych HS (BK3, BK6, BK8) lub ich mieszaniny z dodatkiem węgla wolframu ($WC + W_2C$) o ziarnistości 0,1–0,25 mm w stosunku 1:3. Jako spoiwo stosuje się stopy zawierające miedź (głównie stopy miedziano-niklowe), które mają wysoką płynność i zapewniają wysoką zdolność do łączenia materiału proszkowego. Materiały proszkowe mogą pracować w procesie SP przy smarowaniu naftą oraz produktami naftowymi. Warstwa serwowitna tworzy się na powierzchniach stałych stopu w wyniku zgniatania mechanicznego miękkiego składnika, a następnie jego rozpuszczania. Stopy mogą pracować w tej samej parze (materiał kompozytowy o materiał kompozytowy). Taka kombinacja materiałów jest użyteczna wyłącznie przy utworzeniu warstwy serwowitnej, która zapewnia smarowanie stałych składników kompozycji proszkowej. Te składniki bez warstwy miedzi nie mogą wytrzymywać dużych obciążeń – występuje skrawanie powierzchni.
4. Warstwa serwowitna może być utworzona przy tarcu politetrafluoroetyleny (PTFE) wypełnionego tlenkiem miedzi po stali

podczas smarowania gliceryną. Warstwa serwowitna tworzy się przez odnawianie się tlenku miedzi w czystą miedź. Powierzchnia stalowa jest pokryta warstwą miedzi. Prowadzono badania mieszanin przeciwтарыowych na bazie oligomerów epoksyfuranowych i wypełniaczy zawierających miedź w środowisku gliceryny i węglowodorowych olejów (MC-20), jak również nowatorskich mieszanin, w których powstawanie warstwy miedzi w strefie tarcia możliwe było w wyniku rozkładu termicznego wypełniaczy, na przykład, fermiatu lub sylitsylatu miedzi. Możliwość zwiększenia obciążenia pary tarcia w obecności organicznych soli miedzi wyjaśnia się tym, że miedź, która jest uwalniana w stanie koloidalnym w wyniku rozkładu tych związków za pomocą sił tarcia i wysokiej temperatury lokalnej, znajduje się w stanie nieutlenionym. Może ona współdziałać z powierzchnią metalu przeciwpróbkki i formować na niej najcieńszą plastyczną warstwę miedzi.

5. Nieoczekiwanym było odkrycie warstwy serwowitnej miedzi na powierzchni oporowych łożysk ślizgowych, które stosuje się w turbinach i turbosprężarkach. Do niedawna wkładki stosowane w łożyskach były wykonane z brązu, na którą napawano warstwę babbitową o grubości kilku milimetrów. Konstrukcję tą, znaną pod nazwą łożyska Mitchella, stosuje się od dawna w oporowych łożyskach ślizgowych. B.P. Kuzovkin razem z współpracownikami Instytutu Problemów Materiałoznawstwa NAN Ukrainy zaproponowali nanoszenie na powierzchnię wkładki z brązu metodą spiekania warstwy proszku brązu cynowego z cząstkami o kulistym kształcie. Na powierzchniach współpracujących tarciowo tworzy się warstwa serwowitna. W rezultacie długoterminowych badań przemysłowych została uzyskana wysoka trwałość i niezawodność nowych łożysk.
6. W ostatnich latach V.O. Grechko pod kierunkiem A.S. Kuzharova odkrył pierwotny mechanizm powstawania warstwy serwowitnej w parze tarcia stal-włókna PTFE, wypełnione cienkim drutem miedzianym. W praktyce zagranicznej szeroko stosowane są łożyska ślizgowe z PTFE wypełnione brązem. W przypadku pracy takich łożysk w parze z wałem stalowym w niektórych przypadkach formuje się serwowitna warstwa miedzi. Mechanizm pracy takich łożysk nie jest jeszcze wyjaśniony.

Wykorzystując szereg fizycznych metod analizy, A.S. Kuzharov i V.O. Grechko doszli do wniosku, że SP jest realizowane przy tarcu PTFE, wypełnionego drutem miedzianym w parze z wałem stalowym. Powierzchnia stali i PTFE wzbogacona jest miedzią, na której tworzy się dodatkowo warstwa metalopolimerowa w postaci związku koordynacyjnego. Strukturę warstwy granicznej materiału ciernego, która zapewnia proces SP przy tarcu kompozytu miedziowo-fluoroplastycznego, przedstawiono na rysunku 1.5.



Rys. 1.5. Struktura warstwy granicznej tworzącej się przy tarcia miedziano-fluoroplastycznego kompozytu ze stalą: 1 – warstwa kompozytowa, 2 – warstwa serwowitna miedzi, 3 – stal

Przedstawiona struktura warstwy granicznej składa się ze związanej z powierzchnią sieci krystalicznej stali serwowitnej warstwy miedzi i metalopolimerowej warstwy (1–16 nm), zorientowanej w kierunku tarcia.

Tak więc, wysokie właściwości tribotechniczne kompozytów miedziano-fluoroplastycznych uwarunkowane są realizacją SP podczas tarcia bez materiału smarnego w wyniku powstawania związków kompleksowych z dwuwartościową miedzią. Zawartość środka smarnego w takich kompozycjach poprawia właściwości tribotechniczne w całym zakresie obciążeń, zwłaszcza przy domieszkowaniu materiałów smarnych dodatkami kompozycyjnymi.

1.3. Struktura warstwy serwowitnej

Właściwości warstwy miedzi „utworzonej” w procesie tarcia są inne niż zwykłej miedzi. Ta różnica jest spowodowana warunkami powstawania warstwy. Na przykład, w węzłach tarcia sprężarki lodówki domowej, warstwa miedzi formuje się z jonów miedzi, które były wprowadzane do materiału smarnego z rur miedzianych chłodnicy. Powstaje ona tylko w strefie ciernej w obecności środka smarnego i w niskich temperaturach. Mechanizm jej powstawania nie został jeszcze doprecyzowany, chociaż właściwości były badane przy wykorzystaniu nowoczesnych metod i aparatury.

Podczas tarcia w parze brąz-stal w środowisku gliceryny warstwa tworzyła się na powierzchniach tarcia w wyniku rozkładu stopu miedzi (roztworu stałego) w niskiej temperaturze. Materiał smarny i odkształcenia przesunięcia ułatwiają procesy dyfuzji, czego nie ma podczas wytopu miedzi z rud.

Strukturę warstwy miedzi powstałą na powierzchni stali i brązu przy tarcu paru brąz-stal w środowisku gliceryny badano różnymi metodami.

1. Uzyskane zdjęcia z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego powierzchni pokazały, że warstwa serwowitna charakteryzuje się mikroporowatością. Niektóre pory mają kształt kryształów. Są to tak zwane kryształy ujemne, które są utworzone przez koagulację (zlanie

się) wakansów w obszarach nadmiaru dostępnych wakansów w warstwie. Tak więc, badania warstwy z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego wykazały, że warstwa o grubości 1–2 μm ma niespójną, porowatą strukturę. Wniosek ten potwierdza następujący eksperyment. Starannie umytą i wysuszoną próbkę z warstwą miedzi na powierzchni przechowywano w komorze próżniowej. W wyniku tego, z powierzchni „wyparowywała” gliceryna, występowanie której pokazywało, że w warstwie są powierzchniowo-aktywne składniki materiału smarnego.

2. Określanie parametru sieci krystalicznej. Parametr sieci krystalicznej warstwy serwowitnej, która została utworzona w procesie tarcia brązu i stali w środowisku gliceryny jest mniejszy niż parametr sieci brązu. W miarę zbliżania się do powierzchni może być on zmniejszony do wartości 0,0354 nm i na większej głębokości zbliża się do parametru metalu podstawowego. Zmiana parametru sieci w pierwszej kolejności potwierdza redystrybucję elementów stopowych w warstwach powierzchniowych stopu podczas tarcia. Procesy dyfuzyjne podczas tarcia sprzyjają głębokim zmianom strukturalnym w warstwach powierzchniowych ciał stałych i są jednym z głównych elementów mechanizmu oddziaływania kontaktowego. Prawdliwość kinetyki procesów dyfuzyjnych jest podstawą podczas wyboru stopu do osiągnięcia warunków SP i trwałości tego efektu.
3. Analiza radioizotopowa i metoda spektroskopii Auger’a potwierdziły wyniki redystrybucji składników stopowych stopu podczas tarcia. Wskazują one na znaczną różnicę zawartości składników stopowych w warstwach powierzchniowych (aż do ich rozpuszczenia całkowitego przy tworzeniu serwowitnej warstwy miedzi) w różnych warunkach tarcia, zwłaszcza kiedy stosuje się środowiska smarne o różnym charakterze. Ustalono obecność na widmach rentgenowskich linii dyfrakcyjnych odpowiadających materiałom z parametrami sieci krystalicznych, które różnią się znacząco. Oznacza to istnienie granicy międzyfazowej, która oddziela główny materiał próbki i przylegającej do niego warstwy serwowitnej. Analiza warstwowa mikroskopii emisyjnej (za pomocą wiązki laserowej), wykazała, że pod warstwą serwowitną na granicy ze stałą jest warstwa tlenków miedzi, składników stopowych lub zanieczyszczeń o grubości około 0,1 μm .
4. Strukturę warstwy badano stosując specjalnie opracowaną metodę "ślizgającej wiązki" promieni rentgenowskich. Promień był skierowany do powierzchni pod niewielkim kątem (nie więcej niż 1°), co pozwala badać powierzchniowe warstwy o grubości 0,1–0,01 μm . Badania wykazały, że górna warstwa utworzonej warstwy ma istotne zmiany strukturalne w porównaniu z warstwami dolnymi. Za kryterium zmian strukturalnych przyjmowano prawdziwą (fizyczną) szerokość linii na rentgenogramach β , która dla czystych metali i roztworów stałych

równowagowych jest uzyskaną średnią wartością bloków i dyspersji odkształcenia sprężystego sieci krystalicznej (mikrozniekształceń) i stanowi charakterystykę gęstości dyslokacji zawartych w metalu. Stwierdzono, że szerokość linii interferencyjnych (200) i (311) miedzi zmienia się po głębokości dla próbek po badaniach tribologicznych. W warstwie o grubości $0,3\ \mu\text{m}$ szerokość linii zmniejsza się wraz z upływem czasu. Nie obserwuje się maksymalnej szerokości linii na samej powierzchni, ale w głębszej warstwie miedzi. Tak więc, możemy stwierdzić, że przy SP w górnej warstwie nie ma akumulacji dyslokacji, czyli nie gromadzą się uszkodzenia, które prowadzą do zniszczenia powierzchni. Przy tarcu próbek miedzi ze stalą w materiale smarnym nieaktywnym (olej wazelinowy) krzywa zmiany szerokości fizycznej linii rentgenowskiej miedzi, według głębokości strefy odkształcenia podczas tarcia, nie zmniejsza się w górnych warstwach. Nie ma zmniejszenia gęstości dyslokacji – występuje nagromadzenie uszkodzeń i w rezultacie zniszczenie powierzchni.

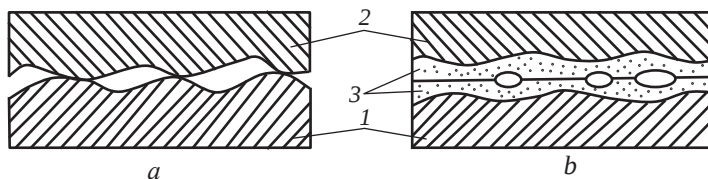
Badania fizyko-chemiczne struktury warstwy serwowitnej pozwalają przypuszczać, że materiał warstwy jest w stanie podobnym do stopionego. Warstwa nie jest zdolna do zgniotu, ma małe siły ścinające i jest porowata. Warstwa w górnej części nie zawiera tlenków. Zdolna jest do szepiania. Przy tarcu jej cząstki mogą przechodzić z jednej powierzchni tarcia do drugiej. Nie powstają wówczas uszkodzenia i nie zwiększa się siła tarcia. Tarcie brązu o stal w warunkach SP można przyrównać do ślizgania się ciała po lodzie, przy którym niski współczynnik tarcia zabezpiecza warstwa stopionego metalu, a nie woda.

1.4. Fizyczne podstawy redukcji zużycia i sił tarcia podczas selektywnego przenoszenia

Rozważmy czynniki, które zachodzą przy SP i zapewniają małe siły tarcia oraz przeciwdziałają zużyciu.

Przy zwykłym tarcu, bez materiału smarnego jak również przy zawartości granicznej warstwy smarnej, elementy kontaktują się na bardzo małej przestrzeni, która wynosi $0,01\text{--}0,0001$ obszaru nominalnego powierzchni pokrycia. W rezultacie obszary rzeczywistego kontaktu są poddawane bardzo wysokim naprężeniom, co prowadzi do ich wzajemnego przenikania, plastycznego odkształcenia, a tym samym do intensyfikacji zużycia. Z pokazanych na rysunku 1.6 schematów oddziaływania kontaktowego elementów wykonanych ze stali i brązu widać, że przy smarowaniu granicznym kontakt współpracujących powierzchni występuje jedynie w kilku punktach, natomiast podczas SP jest on realizowany przez cienką i miękką warstwę miedzi, która jest zdeformowana plastycznie. W rezultacie rzeczywisty obszar

kontaktu zwiększa się dziesięciokrotnie, a materiał cierny elementów jest narażony tylko na odkształcenie sprężyste.

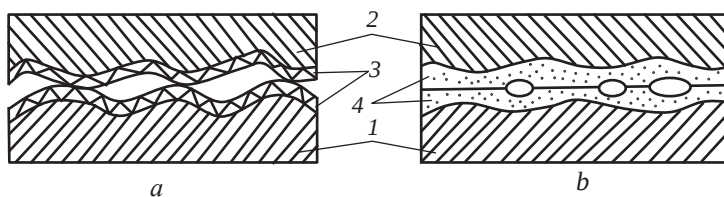


Rys. 1.6. Schemat kontaktu elementów przy smarowaniu granicznym (a) i SP (b): 1 – stal, 2 – brąz, 3 – warstwa miedzi

Grubość warstwy serwowitnej osiąga 1–2 μm . Odpowiada to rozmiarowi nierówności (lub ich nakładania się) większości elementów stosowanych w budowie maszyn. Przy smarowaniu granicznym oddziaływanie nierówności powierzchni powoduje zużycie zmęczeniowe. Przy SP tarcie jest ciągłe, obszar kontaktu jest płaski. Istniejące sposoby określania obszaru kontaktu jak również metody i przyrządy do badania właściwości kontaktu nie są przydatne do warunków SP.

Podczas tarcia z smarowaniem granicznym oraz tarcia bez materiału smarnego powierzchnie elementów są zawsze pokryte warstwami tlenkowymi (Rys. 1.7), które zapobiegają bezpośredniemu kontaktowi powierzchni metalowych i ich łączeniu.

Jednak warstwy tlenku są kruche, nie mogą deformować się wielokrotnie, a zatem w procesie tarcia niszczą się w pierwszej kolejności, w rezultacie zmniejsza się ich działanie ochronne. Gdy temperatura w strefie cieiernej wzrasta warstwy tlenkowe gęstnieją.



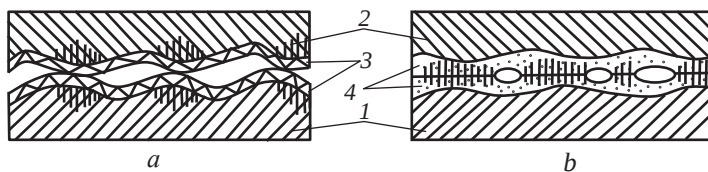
Rys. 1.7. Powstanie warstw tlenkowych na powierzchni kontaktu elementów przy smarowaniu granicznym (a) i SP (b), 1 – stal, 2 – brąz, 3 – warstwy tlenkowe, 4 – warstwy serwowitne

W procesie SP tarcie występuje bez utleniania powierzchni, a zatem nie towarzyszy mu tworzenie się warstw tlenkowych. Ochrona powierzchni przed utlenianiem prowadzona jest poprzez gęste warstwy dodatnio naładowanych adsorbowanych środków powierzchniowo-aktywnych, które powstają w procesie tarcia i zapobiegają przepływowi tlenu do warstwy serwowitnej. Brak warstw tlenkowych redukuje działanie wyjścia elektronów i sprzyja

przepływowi procesów chemosorpcyjnych, co prowadzi do dodatkowej ochrony przed zużyciem.

W przypadku zwykłego tarcia warstwy tlenkowe zapobiegają przemieszczaniu się dyslokacji do powierzchni. Przyspiesza to zgniot warstwy powierzchniowej i jej zniszczenie. Warstwa serwowitna nie jest zgnieciona i może być wielokrotnie zdeformowana bez niszczenia, ponieważ w przypadku braku warstw tlenkowych gęstość dyslokacji maleje.

Prawie wszystkie substancje smarne zawierają substancje powierzchniowo-aktywne, które determinują możliwość plastyfikowania warstw powierzchniowych materiału elementów w wyniku efektu Rebintera i zmniejszenia sił tarcia między nimi. Przy zwykłym tarcu warstwy tlenkowe zapobiegają przenikaniu środowiska (a także środków powierzchniowo-aktywnych) do metalu, co zmniejsza efekt Rebintera, w wyniku czego odkształcenia plastyczne obszarów kontaktu występują na głębszych warstwach (Rys. 1.8 a). W przypadku SP, warstwy tlenkowe są nieobecne, a działanie efektu Rebintera jest w pełni zrealizowane, w wyniku czego jest zdeformowana tylko warstwa serwowitna. Warstwy podpowierzchniowe metalu nie ulegną deformacji (Rys. 1.8 b). Ponieważ molekuly środków powierzchniowo-aktywnych znajdują się w porach warstwy serwowitnej, możliwy jest poślizg według mechanizmu dyfuzyjno-wakansyjnego, ale z małą utratą energii. Zmniejsza to znacznie tarcie i zużycie.

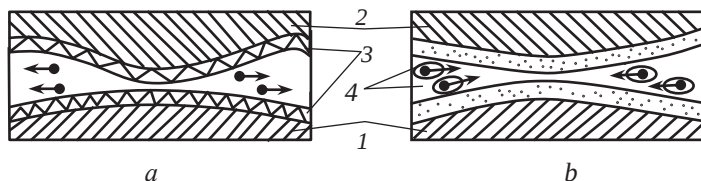


Rys. 1.8. Schemat odkształceń w miejscach kontaktu przy smarowaniu granicznym (a) i SP (b): 1 – stal, 2 – brąz, 3 – warstwy tlenkowe, 4 – warstwy serwowitne

Produktami zużycia przy tarcu ze smarowaniem granicznym są głównie tlenki, które nie posiadają ładunku elektrycznego. Swobodnie są usuwane ze strefy ciernej i przemieszczając się pomiędzy powierzchniami kontaktowymi, powodują działanie abrazyjne (Rys. 1.9 a). Dlatego inżynierowie starają się podjąć wszelkie działania w celu usunięcia produktów zużycia z układu smarowania.

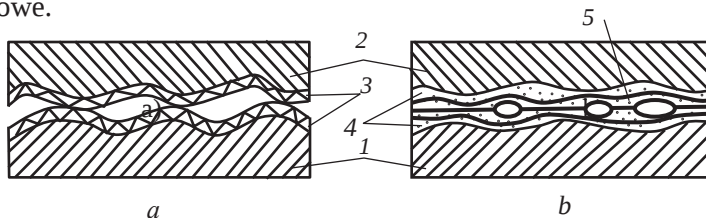
Przy obecności na powierzchniach tarcia warstwy serwowitnej produkty zużycia składają się z cząstek miedzi. Ich powierzchnia jest porowata i bardzo aktywna, tak że cząstki pokrywają się absorpcyjną warstwą środka powierzchniowo-aktywnego. Te cząstki (micele) posiadają ładunek elektryczny i pod jego wpływem są skoncentrowane w lukach (Rys. 1.9 b). Ponadto, przy SP cząstki zużycia mogą być przenoszone z jednej powierzchni ciernej na drugą i łączyć się z nią, nie powodując uszkodzenia tych powierzchni.

Podczas SP procesy łączenia materiału warstwy serwowitnej z podstawą nie są szkodliwe, tak jak przy tarcii zwykłym.



Rys. 1.9. Schemat ruchu cząstek zużycia w obszarze kontaktu przy smarowaniu granicznym (a) i SP (b): 1 – stal, 2 – brąz, 3 – warstwy tlenkowe, 4 – warstwy serwowitne

W celu zwiększenia nośności warstwy smarującej przy tarcii do środka smarującego dodaje się specjalne środki smarujące (na przykład mieszanina estru metylowego poliwęglowodorkowego polipropylenu i poliaminy), które przy tarcii są spolimeryzowane i tworzą dodatkową warstwę ochronną na powierzchniach ciernych, która uniemożliwia ich bezpośredni kontakt. Jednakże w warunkach smarowania granicznego formowaniu takiej warstwy przeszkadza warstwa tlenkowa (Rys. 1.10 a). W przypadku SP nie ma warstw tlenkowych, a warstwa serwowitna jest silnym katalizatorem polimerizacji. Warstwa polimerowa składa się z wolnych związków organicznych powstających w procesie „tribodestrukcji” materiału smarnego (Rys. 1.10 b). Zapobiega ona bezpośredniemu kontaktowi powierzchni metalowych i zmniejsza naprężenia jednostkowe.

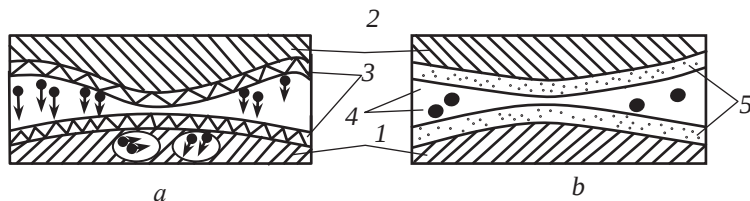


Rys. 1.10. Schemat kontaktu elementów w obecności środka smarnego ze specjalnymi dodatkami przy smarowaniu granicznym (a) i SP (b): 1 – stal, 2 – brąz, 3 – warstwy tlenkowe, 4 – warstwy serwowitne, 5 – warstwy polimerowe

Zużycie wodorowe według skali występowania zajmuje jedną z pierwszych miejsc wśród wszystkich rodzajów zużycia. Wodór powstaje w procesie tarcia jako produkt rozkładu pary wodnej, paliw, materiałów smarnych, płynów smarująco-chłodzących, a także przy destrukcji w strefie kontaktu polimerów. Wodór łatwo dyfunduje głęboko w metal, sprzyja tworzeniu się zarodków pęknięć powstałych w wyniku molizacji w defektach sieciowych i ostatecznie powoduje zniszczenie warstwy powierzchniowej elementów (Rys. 1.11 a). Zużyciu wodorowemu, towarzyszy zużycie korozyjno-mechaniczne i ściernie.

Ponieważ od niedawna zaczęto badanie zużycia wodorowego, nie zostały jeszcze opracowane metody ochrony przed nim dla wielu elementów,

a najbardziej skuteczną ochroną jest SP. Warstwa miedzi utworzona przy SP zmniejsza obciążenie do poziomów, w których praktycznie nie występuje tworzenie się wodoru, ponadto warstwa miedzi jest dobrą ochroną przed przenikaniem wodoru do stali (Rys. 1.11 b).



Rys. 1.11. Schematy ruchu wodoru w obszarze kontaktu przy smarowaniu granicznym (a) i SP (b): 1 – stal, 2 – brąz, 3 – warstwy tlenkowe, 4 – gromadzenie jonów wodoru i ich molizacja, 5 – warstwy serwowitne

Należy zauważyć, że oprócz rozważanych czynników szczególna struktura i specyficzne właściwości warstwy serwowitnej (niska gęstość dyslokacji, duża liczba wakansów) zapewniają łącznie zmniejszenie sił tarcia i intensywność zużycia.

Literatura

1. Assenova E., Polzer G., Dr. Tsermaa, Kandeva M., Selective transfer of materials in the aspect of green tribology, *Serbiatrib'13*, 2013, s. 21–25.
2. Assenova E.G., On self-organization and selective transfer in tribological systems, *Balkantrib'05*, 2005, s. 532–535.
3. Burakowski T., Marczak R., Eksploatacyjna warstwa wierzchnia i jej badanie, *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, Z. 3(103), 1995, s.327–337.
4. Burakowski T., Marczak R., Senatorski J., Marczak M., Znaczenie transformacji warstwy wierzchniej technologicznej w eksploatacyjną, *Tribologia*, Nr 5–6, 1997, s. 477–485
5. Garkunov D.N., Kragelskii I.V., Selective Atomic Transfer, Scientific Discovery Diploma No. 41, in: *USSR Discoveries for 1957–1967*, TsNIIPI, Moscow 1968, s. 52–53.
6. Garkunov D.N., *Tribotechnika*, Masinostrojenje, Moskwa 1985.
7. Garkunov D.N., *Tribotechnology (Wear and No-wear)*, Textbook, Moscow 2001.
8. Guzik J., Marczak R., Istota, model i możliwości wykorzystania zjawiska Garkunowa w technice, *Materiały konferencyjne nt. Problemy niekonwencjonalnych układów łożyskowych*, 1995.
9. Hebda M., Wachal A., *Trybologia*, WNT, Warszawa 1980.

10. Ilie F., Experimental researches concerning the tribological behaviour of sliding bearing couple functioning with selective transfer, *Tribology*, Vol. 1, 2002, s. 70–76.
11. 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.
12. 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.
13. Ilie F., Study tribological of thin superficial layers formed in the friction couples through selective transfer, Technical Publishing House, Bucharest 2002.
14. 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.
15. Kotnarowski A., Makowski R., Piczugin W.F., Osobliwości oddziaływania materiałów smarnych na powierzchnię metalu w procesie tarcia, *Tribologia*, Nr 4, 2003, s. 229–235.
16. Kotnarowski A., Wytwarzanie powłok ochronnych skojarzeń tarcowych środków transportu w procesach tarcia, *Logistyka*, Nr 2, 2010, s. 1747–1756.
17. Król M., Zastosowanie metalopolimerów do polepszenia sprawności i trwałości silników spalinowych, *Materiały konferencyjne "Problemy bezzużyciowego tarcia w maszynach"*, 1993, s. 196–204.
18. 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.
19. Lawrowski Z., *Tribologia, tarcie, zużywanie i smarowanie*, PWN, Warszawa 1993.
20. Lubimov D., Dolgopolov K., Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry; Micromechanisms controlling the structural evolution of tribosystems, *InTech*, 2011.
21. Marczak R., Postęp w badaniach zjawiska Garkonowa, *Materiały konferencyjne "Problemy bezzużyciowego tarcia w maszynach"*, 1993, s. 126–137.
22. Padgurskas J., Rukuiža R., Jankauskas V., Andriušis A., Žunda A., Tribological running-in investigation and surface analysis of copper coats

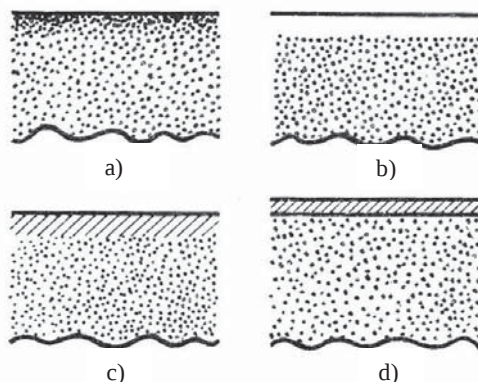
- made by electroimpulsive spraying, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, Issue 10, 2011, s. 3328–3333.
23. Padgurskas J., Snitka V., Jankauskas V., Andriusis A., Selective transfer phenomenon in lubricated sliding surfaces with copper and its alloy coatings made by electro-pulse spraying, *Wear*, Vol. 260, Issue 6, 2006, s. 652–661.
 24. 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.
 25. 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.
 26. Rybakova L.M., Kuksenova L.I., Metal structure and wear resistance, *Masinostrojenje*, 1982.
 27. Shpenkov G.P., *Friction surface phenomena*, Elsevier, Amsterdam 1995.
 28. Wachal A., Krytyczna analiza procesu selektywnego przenoszenia, *Tribologia*, Nr 5–6, 1997, s. 963–970.
 29. Wachal A., Rola selektywnego przenoszenia w tribologii, Paliwa, oleje i smary w eksploatacji, Nr 63, 1999, s. 29–33.

2. SEGREGACJA POWIERZCHNIOWA

Segregacja (ang. segregation – oddzielanie) określana jest, jako niejednorodność stopu według składu chemicznego. W procesie tarcia występuje segregacja atomów na powierzchni. Spowodowana jest ona tarciovym rozgrzewaniem dwóch powierzchni, a odpowiednio gradientem temperatury. To powoduje powstanie nanostruktur wtórnych o rozmiarach rzędu nanometrów. Powodują one znaczące podwyższenie odporności na zużycie materiałów.

2.1. Modele warstwy granicznej – osobliwości i mechanizm segregacji powierzchniowej

Segregacja powierzchniowa oznacza nierównomierny rozkład atomów w warstwach powierzchniowych metali i stopów, który występuje przy działaniu na atomy czynników zewnętrznych (temperatury, ciśnienia, itp.). Zjawisko segregacji powierzchniowej przedstawiono na rysunku 2.1 a. Podczas nagrzewania lub odkształcania ciała stałego atomy typu A rozpuszczone w matrycy z atomów B, mogą dyfundować oraz gromadzić się w pobliżu powierzchni ciał stałych. Zjawisko to nazywa się segregacją powierzchniową i jest obserwowane w wielu stopach. Segregacja zmienia energię powierzchniową. Energia powierzchniowa z kolei wpływa na właściwości cierne i adhezyjne ciała stałego.



Rys. 2.1. Redystrybucja domieszek w pobliżu powierzchni swobodnej:
a) segregacja, b) zubożenie powierzchni, c) skupienie domieszki blisko powierzchni,
d) powstanie faz wtórnych

Zjawisko segregacji powierzchniowej ujawniono w ważnych stopach ze względu na zastosowanie praktyczne takich jak: miedź-aluminium, żelazo-aluminium, żelazo-krzem. Przykładowo w stopie miedź-aluminium (1% aluminium w miedzi) nagrzewanie do temperatury 200°C jest wystarczające dla

segregacji powierzchniowej składników stopowych. W rezultacie warstwa powierzchniowa składa się wyłącznie z atomów aluminium. Odpowiednio i właściwości powierzchni uzależnione są od aluminium, a nie stopu Cu-Al. W badaniach oddziaływania tarcowego materiałów, zrozumienie zjawisk segregacji jest niezwykle ważne. W szczególności, segregacja powierzchniowa może znacznie zmienić oddziaływanie powierzchni z otoczeniem, na przykład z materiałami smarującymi. W stali, nawet z niewielkim dodatkiem krzemu, powstawanie warstw ochronnych jest określane przez oddziaływanie molekuł środków smarnych z atomami krzemu, a nie żelaza. Analiza procesu segregacji jest niezwykle ważna dla właściwego zrozumienia procesu adsorpcji.

W niektórych przypadkach obserwowane jest zjawisko przeciwne do segregacji powierzchniowej – zubożenie strefy przypowierzchniowej w atomy domieszek (Rys. 2.1 b). Jego mechanizm może być inny. Jeśli atomy zanieczyszczeń mają wysoką lotność to opuszczają one powierzchnię podczas ogrzewania. Zjawisko to często obserwuje się podczas rozpuszczania gazów w metalu.

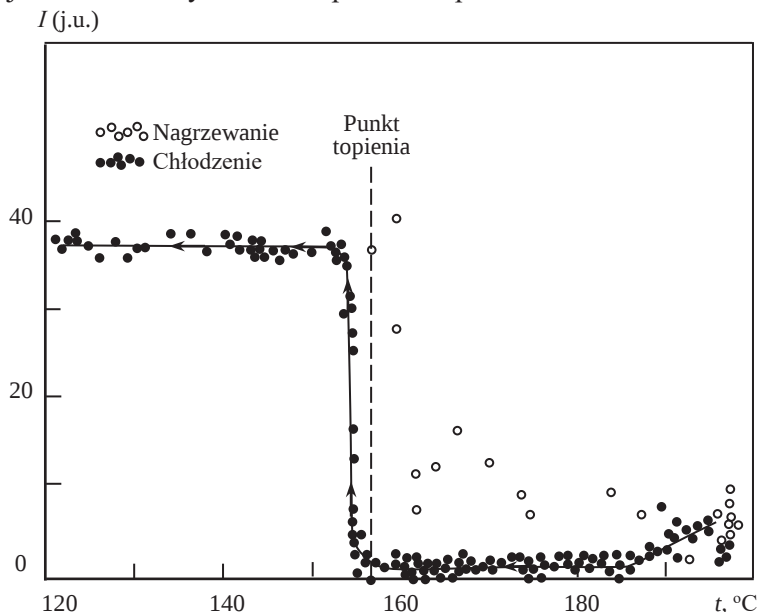
Możliwa jest dyfuzja atomów domieszkowanych z warstwy powierzchniowej do objętości materiału (Rys. 2.1 c). W tym przypadku, właściwości powierzchniowe są określone głównie poprzez własności atomów składnika podstawowego, a nie rozpuszczalnego. Analogicznie jak i przy segregacji w układach binarnych warstwy powierzchniowe są utworzone przede wszystkim z atomów jednego składnika.

Rysunek 2.1 c przedstawia trzeci możliwy przypadek gromadzenia się atomów domieszkowanych w pobliżu powierzchni. W przeciwieństwie do segregacji obszar wysokiej koncentracji atomów nie jest zlokalizowany na powierzchni. Przykładem badanego zjawiska jest azotowanie. Nasycenie azotem warstwy przypowierzchniowej żelaza prowadzi do jego wzmocnienia poprzez wydzielenie się azotków żelaza. Azot nie jest zlokalizowany na powierzchni w składzie związków chemicznych żelaza. Znajduje się on w warstwie przypowierzchniowej.

Czwarty przykład zmiany składu warstwy powierzchniowej pokazano na rysunku 2.1 d. Spowodowany jest on tworzeniem się na powierzchni fazy wtórnej. Sytuacja taka jest możliwa wtedy, gdy składniki A i B stopu tworzą między sobą związek chemiczny. Jeśli w jakiś sposób podtrzymujemy warunki, w których stężenie atomów domieszkowych A rośnie przez cały czas, w końcu granica rozpuszczalności będzie przekroczona, co prowadzi do tworzenia się związku chemicznego lub fazy wtórnej. Związek chemiczny może występować na samej powierzchni, która uzyskuje nowe właściwości. Różnią się one od właściwości objętościowych materiału. Typowym przykładem jest tworzenie się stali podczas rozpuszczenia węgla w żelazie. Po osiągnięciu dość dużej koncentracji węgla w stali powstaje nowa faza – węgiel żelaza. Oczywiście, zmiana właściwości powierzchniowych przy formowaniu faz wtórnych wpływa na właściwości tarcowe materiału.

Segregacja składników stopu może znacząco zmienić skład i właściwości powierzchni ciała stałego. Na przykład, mała ilość tlenu rozpuszczonego w tytanie, cyrkonie, indzie, podczas nagrzewania dyfunduje do powierzchni. Przy podgrzaniu metali do temperatury topnienia może występować dyfuzja odwrotna i domieszki zgromadzone w pobliżu powierzchni rozpraszają się w objętości materiału. Zjawisko to jest wyraźnie pokazane na rysunku 2.2, na którym przedstawiono redystrybucję tlenu w warstwie powierzchniowej indu przy ogrzaniu powyżej i poniżej temperatury topnienia metalu. Badania prowadzono w zakresie temperatury 120–200°C. Temperatura topnienia indu 158°C.

Rysunek 2.2 pokazuje względną intensywność pików Augera w jednostkach umownych (j.u.) jako funkcję w zależności od temperatury. Spektroskopia Augera pozwala określać stężenie tlenu z dokładnością do ułamków setnych, a głębokość sondowania wynosi od czterech do pięciu warstw atomowych. Dobrze jest widoczne, że przy niskich temperaturach stężenie tlenu na powierzchni jest znacznie wyższe niż w punkcie topnienia.



Rys. 2.2. Dyfuzja tlenu w pobliżu powierzchni indu w zależności od temperatury metalu

Powierzchniowe stężenie tlenu pozostaje niskie do temperatury 200°C. Opisany proces jest odwracalny. Gdy ind jest schłodzony do 120°C, tlen ponownie segreguje na powierzchnię. Wówczas stężenie powierzchniowe tlenu jest mocno zwiększone w porównaniu z objętościowym. Tak więc, w procesie topnienia powierzchni, domieszki charakteryzują się wysoką ruchliwością i rozpuszczają się w objętości metalu, a w procesie krzepnięcia ponownie gromadzą się na powierzchni.

Powyższe zjawisko jest podobne do zjawiska zachodzącego w procesie powstania roztworu przesyconego. Na przykład rozpuszczalność cukru w gorącej wodzie jest wyższa niż w zimnej. Dlatego przy ochłodzeniu nasyconego roztworu cukru (i w obecności centrów krystalizacji) następuje wytrącanie (krystalizacja) cukru z roztworu. W ten sam sposób podczas chłodzenia indu powstaje przesycony roztwór i obserwowana jest segregacja powierzchniowa.

Dane z rysunku 2.2 wykazują, że powierzchniowa segregacja tlenu w indzie zachodzi w temperaturze poniżej temperatury topnienia. Podczas badania tarcia i zużycia należy wziąć pod uwagę dość wysokie stężenia powierzchniowe różnych substancji.

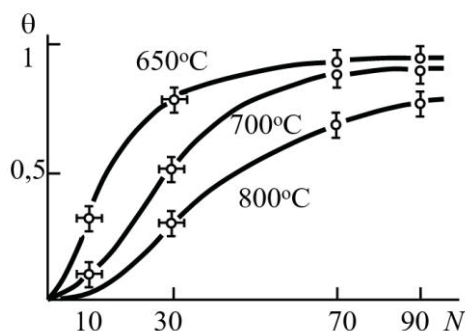
Analiza izoterm segregacji powierzchniowej węgla w żelazie, która zachodzi w temperaturze 650, 700 i 800°C, wykazuje, że stopień wypełnienia powierzchni jest dość wysoki (Rys. 2.3). Maksymalne stężenie węgla w objętości wynosiło 90 atomów węgla na 1 milion atomów żelaza. Badano monokryształy żelaza o zawartości węgla 10, 30, 70 i 90 atomów na 1 milion atomów żelaza. Wzdłuż osi rzędnej (Rys. 2.3) pokazany jest stopień wypełnienia węglem powierzchni monokryształu. Jedyńka odpowiada całkowitemu wypełnieniu powierzchni węglem. Analiza danych zaprezentowana na rysunku 2.3 pokazuje, że przy zawartości węgla 30 atomów na 1 milion atomów żelaza, maksimum stężenia na powierzchni osiąga się przy temperaturze 650°C. Stopień wypełnienia powierzchni wynosi około trzech czwartych monowarstwy. Takie stężenie wystarczy, aby zmienić właściwości tarcia oddziaływujących ciał. Wzrost temperatury od 650 do 700°C prowadzi do spadku stężenia powierzchniowego węgla w wyniku dyfuzji w objętość metalu. W temperaturze 800°C powierzchnia jest jeszcze bardziej zubożona w węgiel. Stopień wypełnienia powierzchni wynosi tylko 0,25 monowarstwy. Tak więc zmiana temperatury o 150°C wpłynęła na utratę 0,5 monowarstwy węgla na powierzchni spowodowaną rozpuszczaniem się go w objętości metalu.

Wraz ze zwiększeniem stężenia węgla w objętości wpływ temperatury na segregację zmniejsza się.

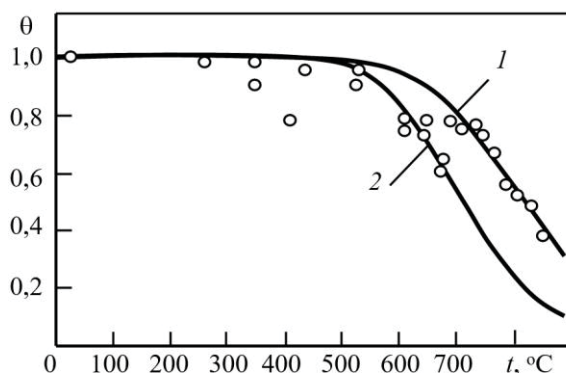
Jak można zaobserwować na rysunku 2.3, przy zawartości węgla wynoszącej 90 atomów na 1 milion podwyższenie temperatury od 650 do 800°C prowadzi do zmniejszenia wypełniania powierzchni od 0,9 do 0,7 monowarstwy.

Dane zawarte na rysunku 2.3 potwierdzają także, że nieistotne stężenia objętościowe domieszek mogą znacznie wpływać na właściwości powierzchniowe ciał stałych. Wystarczy dziesięć atomów węgla na 1 milion, tak aby w temperaturze 650°C zapewnić tworzenie na powierzchni żelaza 0,25 monowarstwy węgla. Oprócz tlenu i węgla domieszką, która często występuje w metalu, jest azot. Rozważmy zachowanie się azotu w warstwach przypowierzchniowych metalu.

Na rysunku 2.4 przedstawiono wyniki spektroskopii elektronowej Augera płaszczyzn {100} dwóch monokryształów żelaza. Jeden monokryształ jest domieszkowany azotem do 150 atomów na 1 milion atomów żelaza, a drugi do 530 atomów na 1 milion atomów żelaza. Wyniki badań przedstawiono jako zależność pomiędzy temperaturą, a stopniem wypełniania powierzchni.



Rys. 2.3. Izotermy segregacji węgla na płaszczyźnie {100} przy 650, 700 i 800 °C:
 N – ilość atomów węgla na 1 milion atomów żelaza, Θ – stopień wypełnienia powierzchni



Rys. 2.4. Zależność stopnia wypełnienia powierzchni żelaza azotem w zależności od temperatury T. Temperaturę określono przez porównanie wyników desorpcji azotu i analizy segregacji powierzchniowej azotu za pomocą spektroskopii elektronowej Augera: 1 – objętościowe stężenie azotu – 150 atomów na 1 milion atomów żelaza, 2 – objętościowe stężenie azotu – 530 atomów na 1 milion atomów żelaza

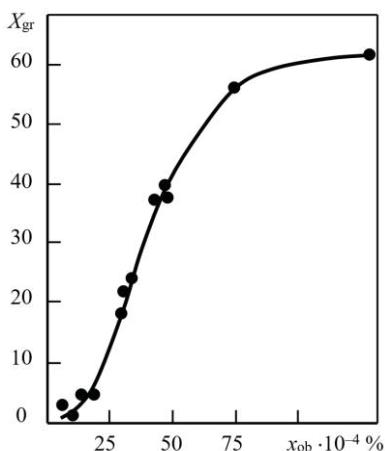
W temperaturach poniżej 500°C powierzchnie obu próbek są praktycznie całkowicie pokryte azotem, który segregował na płaszczyznę {100} żelaza. Stężenie objętościowe azotu w tym przedziale temperaturowym nie jest znaczące. Wpływ stężenia objętościowego zaczyna być widoczny podczas nagrzewania powyżej 500°C. W próbce zawierającej 150 atomów azotu na 1 milion atomów żelaza, powierzchnia zubożeje szybciej. W ten sposób ponownie dochodzimy do wniosku, że niewielkie zmiany w składzie chemicznym objętości ciał stałych mogą prowadzić do poważnych zmian w strukturach i własnościach (w tym tarciovych) powierzchni.

Dane na rysunku 2.3 i 2.4 uzyskano podczas badania płaszczyzny {100} żelaza monokrystalicznego. Omówiono już zagadnienie uporządkowania atomów w różnych płaszczyznach atomowych. Należy się spodziewać, że orientacja powierzchni wpływa

również na kinetykę segregacji. Zwykle segregacja jest mniej wyraźna w przypadku gęsto upakowanych płaszczyzn i niskiej energii powierzchniowej. Rozpuszczone w objętości atomy domieszek gromadzą się w pierwszej kolejności w płaszczyznach o niskiej gęstości atomowej i dużej energii powierzchniowej. W konsekwencji w przypadku żelaza stopień wypełnienia płaszczyzny $\{110\}$ segregowanymi atomami powinien być wyższy niż płaszczyzny $\{100\}$.

Rozważmy zjawiska segregacji przy obecności kilku domieszek. Obecność trzeciego elementu może spowolnić lub zintensyfikować segregację. Charakterystycznym jest przypadek jednoczesnego stopowania żelaza siarką i węglem. Ta kombinacja jest tym ważniejsza, że często obserwuje się ją w rzeczywistych stopach na bazie żelaza. Obecność węgla inhibuje segregację siarki do powierzchni żelaza, aż stężenie objętościowe węgla będzie dość małe.

Zauważono, że szeroko rozpowszechnionym defektem struktury kryształów, w tym powierzchni krystalicznych, są granice ziaren. Granica ziaren charakteryzuje się nadmiarem energii i można założyć, że segregacja najbardziej intensywnie przebiega w pobliżu granic. Wiele eksperymentów potwierdza tę hipotezę. Jako przykład na rysunku 2.5 przedstawiono zależność między stężeniem telluru rozpuszczonego w żelazie polikrystalicznym, w pobliżu granicy ziarna i jego stężeniem objętościowym. Zaobserwowano, że przy niewielkiej objętościowej zawartości telluru, jego stężenie na granicy jest obliczane przez dziesiątą częśći monowarstwy.



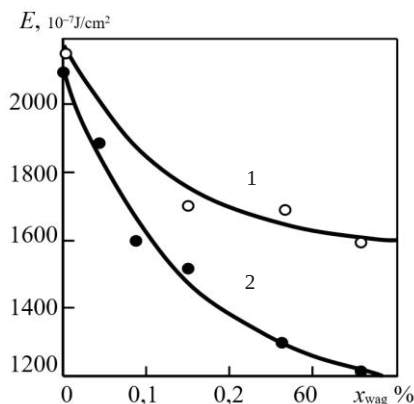
Rys. 2.5. Zależność koncentracji atomów telluru na granicy podziału (% monowarstwy) (X_{gr}) od jego koncentracji objętościowej (X_{ob}) w stopie Fe-Te

Pomimo, że większość granic ziarn znajduje się wewnątrz materiału, znacząco wpływają one na właściwości powierzchniowe. Intensywna segregacja atomów domieszkowanych w pobliżu granicy ziarna wpływa również na powierzchniowe, a zwłaszcza na tarciove właściwości. Przy tarcu ślizgowym domieszka zlokalizowana w pobliżu granicy ziarna jest "rozmyta" na całą

powierzchni kontaktowej, a same granice służą do gromadzenia atomów domieszkowych. Korzyści tego zjawiska zależą od oddziaływania składników chemicznych. Pojawienie się telluru na powierzchni żelaza zmniejsza aktywność adhezyjną żelaza i jego współczynnik tarcia. Segregacja aluminium na powierzchni żelaza powoduje odwrócenie efektu.

Aby wyjaśnić segregację powierzchniową, przedstawiono dwie różne hipotezy. Jedna z nich oparta jest na obniżeniu energii powierzchniowej przy segregacji na powierzchnię atomów zanieczyszczeń. Druga to zmniejszenie energii deformacji sieci przy segregacji powierzchniowej. Obecność w sieci atomu domieszkowego nieuchronnie prowadzi do jej zniekształcenia. Rozkład równowagowy atomów domieszkowych jest taki, że zapewnia minimalną energię odkształcenia sieci. W szczególności, redukcję energii odkształcenia uzyskuje się przez przemieszczanie atomów domieszkowych na powierzchnię ciała stałego. Obecnie istnieją teorie, które próbują połączyć dwie rozważane hipotezy.

Nie wywołuje wątpliwości fakt, że obecność atomów domieszkowych wpływa na energię powierzchniową ciała stałego. Efekt zależy od konkretnego oddziaływania elementów chemicznych. Rysunek 2.6 przedstawia zmianę energii powierzchniowej żelaza, spowodowaną domieszkowaniem fosforem. Stężenie fosforu w tych eksperymentach pozostało niewielkie, chociaż znacznie przekraczało stężenie węgla i azotu (patrz rysunki 2.3 i 2.4).

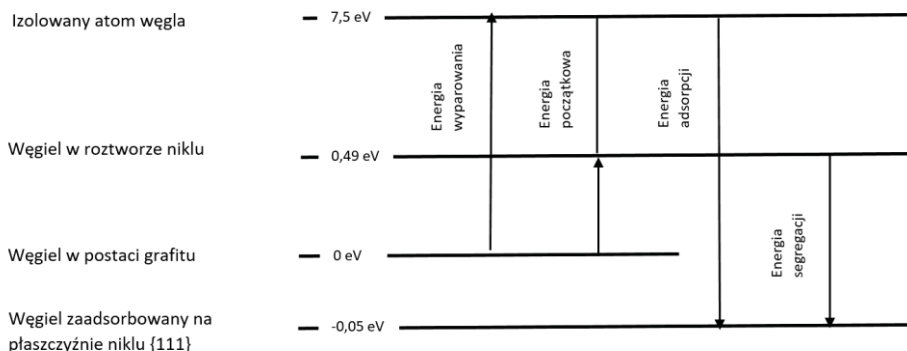


Rys. 2.6. Zmiana energii powierzchniowej δ -żelaza (1450 °C) i γ -żelaza (1350 °C) w zależności od koncentracji objętościowej fosforu: 1 – dane dla γ -żelaza, 2 – dla δ -żelaza

Dla obu alotropowych modyfikacji żelaza (faza δ i faza γ), domieszkowanie fosforem powoduje spadek energii powierzchniowej. Wartość energii powierzchniowej δ -żelaza i γ -żelaza przy braku zanieczyszczeń wynosi około 2,1 J/m². W przypadku fazy δ , brak dodania 0,36% fosforu powoduje spadek energii powierzchniowej do 1,2 J/m², czyli prawie dwukrotny. Jak widać tak

duży efekt, spowodowany jest niewielkim dodatkiem fosforu. W γ -żelazie efekt jest mniej wyraźny niż w δ -żelazie. Faktem jest, że δ -faza żelaza ma strukturę przestrzennie centrowaną, a faza γ jest ściennie centrowana czyli gęsto upakowana. W sieci przestrzennie centrowanej dyfuzja fosforu jest mniej aktywna, a stopień segregacji jest wyższy.

Przedstawiony na rysunku 2.7 schemat pomaga analizować energię redystrybucji niemetalicznej stopującej domieszki w metalu. Schemat przedstawia przypadek oddziaływania atomu węgla z płaszczyzną {111} niklu. Poziom zerowy energii odpowiada poziomowi energetycznemu atomu węgla w graficie. Aby uzyskać izolowany atom przez odparowanie z powierzchni grafitu, wymagana jest energia 7,5 eV. Na schemacie wartość ta jest oznaczona jako energia wyparowywania. Będąc wolnym, atom węgla może oddziaływać z niklem i adsorbować na jego powierzchni. Energia absorpcji składa się z energii tworzenia swobodnego atomu węgla (7,5 eV) i energii wiązania pomiędzy atomem węgla i powierzchnią niklu (-0,05 eV). Kiedy węgiel jest rozpuszczony w stopie niklu, strata energii wynosi 0,49 eV. Na schemacie wartość ta jest określana jako energia rozpuszczania. Odpowiednio, podczas segregacji atomów węgla na powierzchni niklu zmniejsza się jego energia na (0,49 + 0,05) eV.



Rys. 2.7. Poziomy energii w układzie węgiel-nikiel (płaszczyzna {111})

2.2. Wpływ warstw powierzchniowych na właściwości mechaniczne powierzchni ciał stałych

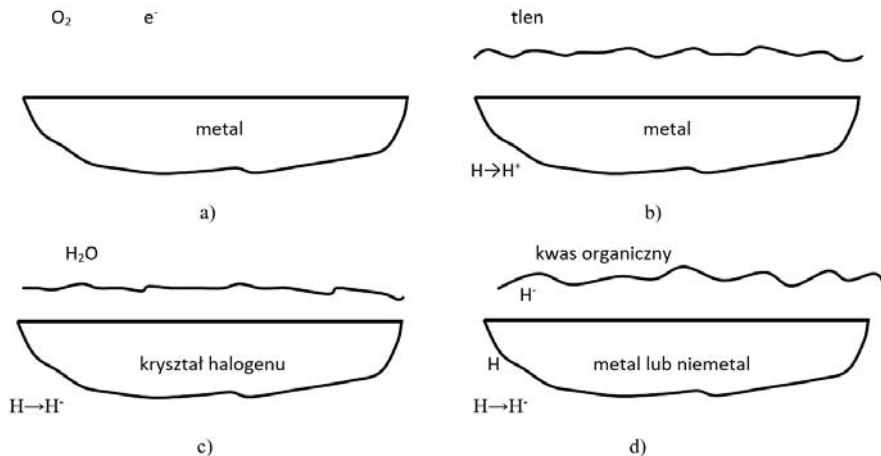
Warstwy na powierzchniach ciała stałego mają wpływ na ich stan mechaniczny. Jeśli powoduje to zmianę właściwości mechanicznych materiału warstw powierzchniowych, to musi istnieć zasadniczy związek pomiędzy działaniem warstw, a charakterystykami tribologicznymi powierzchni.

Zmianę własności mechanicznych warstwy powierzchniowej zaobserwowano eksperymentalnie. W latach 20. A.F. Ioffe obserwował wpływ wody lub pary

wodnej na odkształcenia kryształów halogenków, w szczególności chlorku sodu. Okazało się, że obecność wody w znacznym stopniu zmniejsza kruchość kryształów, co pozwala im się odkształcać plastycznie, zaś plastyczność w suchym powietrzu w tych kryształach praktycznie nie jest obserwowana. Efekt wykryty przez A.F. Ioffe został wyjaśniony przez działanie warstwy wody na warstwę powierzchniową kryształu.

W latach 30. XX wieku Roscoe odkrył, że warstwy tlenkowe na niektórych metalach, takie jak kadm, powodują efekt wzmocnienia tych metali. P.A. Rebinderem w 20. i 30. latach wykazał, że obecność niektórych kwasów organicznych na powierzchni ciał stałych powoduje plastyfikowanie i zmniejszenie wytrzymałości tych ciał. W 1950 roku Kramer obserwował podobny efekt pod wpływem działania kwasów na powierzchni kryształów. Przyjął założenie, że na powierzchni powstają związki chemiczne. Ponieważ tworzenie się tych związków nie może być wyjaśnione przez klasyczne reakcje chemiczne, Kramer zasugerował, że inicjatorami reakcji są elektrony, które tworzone są na powierzchni podczas deformacji (egzoelektrony). Te egzoelektrony służą jako źródło energii niezbędnej do zachodzenia reakcji powierzchniowych i tworzenia związków, które zmieniają właściwości mechaniczne warstwy powierzchniowej.

Efekty spowodowane działaniem warstw powierzchniowych na powierzchni ciał stałych są schematycznie przedstawione na rysunku 2.8.



Rys. 2.8. Wpływ warstw powierzchniowych na stan mechaniczny powierzchni:
a – efekt Kramera, b – efekt Roscoe, c – efekt Ioffe, d – efekt Rebindera

Efekt Kramera. Efekt ten, nazwany jest od jego nazwiska. Kramer prowadził badania zmian stopnia zgniotu warstw powierzchniowych w kryształach aluminium i miedzi badanych w olejach mineralnych z dodatkami

różnych ilości kwasu stearynowego. Kramer sugerował, że kwasy tłuszczowe, takie jak kwas stearynowy, reagujące z powierzchnią metalu tworzą mydła metaliczne, które się następnie rozpuszczają lub desorbują w środowisko. Szybkość rozpuszczania przy tym zależy od szybkości reakcji między kwasem, a powierzchnią metalu. Jednak w eksperymentach z aluminium i miedzią w wazelinie, do których dodano stearynian metalu, powyższe założenie nie zostało potwierdzone. Ponadto, efekt nie był obserwowany na złocie. Wiadomo, że mydła na złocie się praktycznie nie formują z powodu bardzo wysokiej energii aktywacji reakcji. Jednakże, Kramer zauważył zmianę stopnia zgniotu w złocie podczas badań w wazelinie z dodatkiem kwasu stearynowego. Zasugerował, że powodem przejawienia efektu są elektrony, które emitują z powierzchni podczas odkształcania metalu (zwane egzoelektrony). Te egzoelektrony, oddziałujące z molekułami kwasu stearynowego, inicjują tworzenie stearynianu metalu.

Z biegiem czasu, inni badacze zaobserwowali emisję egzoelektronów z powierzchni metali w procesie ich odkształcania, obróbki mechanicznej, cięcia i szlifowania. Emisja ta jest ciekawostką badawczą i uważano, że przyczyną tego była deformacja warstwy powierzchniowej metalu.

Jednak Ferrante, prowadząc badania nad monokryształami magnezu po zgnieciu i wyżarzaniu w próżni zaobserwował, że czyste atomowo powierzchnie metali nie emitują egzoelektronów. Zarówno deformacja, jak i oczyszczanie nie mogły spowodować emisji egzoelektronowej w próżni, a tym samym nie mogły służyć jako jej przyczyna. Obraz zmieniał się jakościowo, jeśli w komorze próżniowej pojawił się tlen, nawet w niskich stężeniach. Przy jego obecności z powierzchni obserwowano emisję egzoelektronową, a jej intensywność nie zależała od tego, czy powierzchnia kryształu była po zgnieciu czy wyżarzona. Wraz ze wzrostem stężenia tlenu intensywność emisji egzoelektronowej wzrosła, aż w końcu po pewnym czasie, gdy powierzchnia była pokryta warstwą tlenu, emisja egzoelektronowa nie zachodziła.

Badania te wskazują, że przyczyną emisji egzoelektronowej z powierzchni ciała stałego nie jest deformacja tej powierzchni, ale jej oddziaływanie z otoczeniem. W przykładzie z magnezem takim środowiskiem jest tlen i podczas jego współdziałania z powierzchnią (najpierw chemisorpcja, a następnie utlenianie) jest obserwowane uwalnianie energii w postaci emisji egzoelektronów.

Nie tylko tlen może działać jako aktywne środowisko zewnętrzne niezbędne do zachodzenia emisji egzoelektronowej. Podstawowym faktem jest to, że naturą emisji egzoelektronowej są procesy chemiczne, a nie odkształcenie lub obróbka mechaniczna, którym towarzyszy powstawanie atomowo czystej powierzchni ciała stałego, jak sugerował Kramer i wielu innych badaczy.

Efekt Roscoe. Innym efektem powodującym wpływ cienkich warstw na własności mechaniczne ciał stałych jest efekt Roscoe. Został odkryty przez naukowca przy ocenie wpływu warstw tlenkowych na mikrotwardość

monokryształów kadmu. Roscoe obserwował wzrost twardości warstwy powierzchniowej metalu w obecności tlenku. Ten efekt jest bardzo ważny w przypadku połączeń ruchomych, które pracują w różnych warunkach tarcia.

Efekt Roscoe jest również widoczny w cynku. Na przykład, gdy ślizga się wgłębnik po płaszczyźnie bazowej monokryształu cynku w przypadku braku tlenku następuje odkształcenie plastyczne. W tych samych warunkach tarcia na utlenionej powierzchni powstają ślady bliźniakowania. Tak więc mechanizmy oddziaływania ciernego w tych dwóch sytuacjach są różne i przy tym w obecności tlenku deformacja jest nieistotna.

Chociaż efekt Roscoe został odkryty dla warstw tlenkowych (tlenek kadmu na kadmie lub tlenku cynku na cynku), to jednak efekt ten jest obserwowany i przy pojawieniu się cienkich warstw innych substancji na ciałach stałych.

Oczywiście, jednym z najbardziej plastycznych materiałów stosowanych w praktyce tribologicznej jest złoto, które jest bardzo łatwo deformowalne. Dlatego bardzo dobrze obserwuje się efekt Roscoe na złocie. Złoto nie utlenia się, ale tworzy związki halogenków, takie jak chlorek złota, który tak samo jak i tlenki na innych metalach wzmacnia powierzchnię złota. W procesie ślizgania się po powierzchni złota, która pokryta jest jego chlorkiem, zaobserwowano pęknięcia, które nie zachodzą w przypadku ślizgania po powierzchni złota, na której nie ma warstw halogenków.

W tym przypadku wzmacniające działanie chlorku przejawia się tym, że plastyczność złota ulega zmniejszeniu, a to umożliwia pojawienie się pęknięć, które są na powierzchni plastycznego złota zazwyczaj nieobecne.

Efekt Ioffe. Trzeci efekt powierzchniowy przedstawiony na rysunku 2.8, jest efektem Joffe, który obserwuje się np. w obecności warstw wodnych na powierzchni kryształów halogenowych. Jest to bardzo delikatny materiał. Tak jak chlorek sodu staje się bardzo plastyczny. Słupki soli, który wygina się w powietrzu, zwykle rozpada się na kawałki. Jeśli jednak wygina się ten słupki w wilgotnym powietrzu, przed zniszczeniem można zauważyć pewne ugięcie.

W roztworze wodnym ta sama warstwa może być zdjęta jak kawałek plasteliny bez śladów zniszczenia. To świadczy o tym, że zarodkowanie pęknięć na powierzchni jest blokowane w obecności środków powierzchniowo-aktywnych (w tym przypadku wody). Woda zapobiega nie tylko powstawaniu pęknięć, ale także rozprzestrzenianiu się istniejących. Efekt ten najpierw był obserwowany w kryształach alkaliczno-halogenkowych. Jest on zaobserwowany i w innych ciałach stałych, takich jak: tlenki magnezu i glinu, które są wrażliwe na obecność wody na ich powierzchniach.

Efekt Ioffe znacznie wpływa na właściwości mechaniczne kontaktujących się powierzchni ciał stałych. Ta zmiana właściwości mechanicznych daje podstawy przypuszczać, że właściwości tribotechniczne ciał stałych w warunkach przejawienia efektu Ioffe mogą się znacznie różnić. Wspomniany efekt prowadzi do zwiększenia plastyczności warstwy powierzchniowej, wraz z hamowaniem zarodkowania i wzrostu pęknięć, które prowadzą do zniszczenia materiału,

ponieważ prędkość rozchodzenia się pęknięć w materiale jest znacznie zmniejszona. Środowiskiem, w którym osiąga się efekt Joffe, może być nie tylko woda, ale niektóre inne substancje. Tlen wpływa na zniszczenie stali i hamowanie wzrostu pęknięć.

Efekt Rebintera. Ostatnim z omówionych efektów powierzchniowych, schematycznie przedstawiony na rysunku 2.8 jest nazwany nazwiskiem naukowca, który go odkrył. Rebinder udowodnił, że dodanie pewnych kwasów organicznych do oleju wazelinowego zwiększa plastyczność powierzchni smarowanych ciał stałych (metali lub niemetalu), stopień odkształcenia i w ten sposób zmniejsza twardość warstw powierzchniowych tych ciał. Liczne badania, przeprowadzone przez Rebintera i jego współpracowników wykazały, że w większości materiałów w większym lub mniejszym stopniu, zachodzi efekt działania powierzchniowo-aktywnych środowisk (efekt adsorpcyjnego obniżenia wytrzymałości).

Niektórzy naukowcy napotkali trudności w odtworzeniu wyników Rebintera i jego kolegów. Jednakże fakt, że obecność związków organicznych na powierzchni wpływa na jej stan mechaniczny jest bez wątpienia zauważalny. Efekt ten obserwuje się nie tylko w odniesieniu do kwasów organicznych, ale także dla innych substancji, takich jak alkohole, które go powodują.

Klasycznym przykładem efektu obniżenia trwałości adsorpcyjnej są eksperymenty Grosskrojca polegające na rozciąganiu warstw tlenku glinu w próżni i w atmosferze, zawierającej wilgoć. W tych doświadczeniach stosowane były warstwy tlenku o grubości $0,3\ \mu\text{m}$ ($3000\ \text{\AA}$), oddzielone od metalu podstawowego. Grosskrojec odkrył znaczące różnice w charakterze deformacji warstw plastycznych dla powyższych środowisk. Warstwa na powietrzu była łatwiej odkształcana przy tym samym obciążeniu niż w próżni, co wskazuje na wyraźny wpływ adsorbentu na właściwości mechaniczne materiału warstwy powierzchniowej. Rebinder stwierdził, że substancje organiczne zmniejszają wytrzymałość na ścinanie oraz twardość metali i niemetalu, w tym organicznych substancji stałych.

Literatura

1. Bakli B., Surface phenomena during adhesion and friction interaction, Mashinostroyenie Published House, Moscow 1986 (English).
2. Kossko I., Analiza Augera struktur wtórnych na powierzchni materiałów ceramicznych i metalicznych formowanych przy tarcie w środowisku powietrza i zawierającym węgiel, Kijewski Instytut Inżynierów Awiacji Cywilnej, Rozprawa doktorska, Kijów 1992.
3. Lenik K., Pasieczko M., Duriagina Z., Dziedzic K., Barszcz M., The surface selforganization in process friction and corrosion of composite materials, Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 30, Issue 1, 2008, s. 9–12.

4. Pashechko M., Gołubiec W., Pashechko Myk., Segregacja atomów przy tarcieniu wzajemnej eutektycznych spawów systemy Fe-Mn-C-B, Problems of Tribology, Vol. 49, 2006, s. 25–29.
5. Pashechko M., Gorecki T., Konstytuowanie warstw wierzchnich odpornych na zużycie ścierne ze stopów eutektycznych na podstawie układu równowagi fazowej Fe-Mn-C-B, [W:] Świąć A., Technologiczne systemy informacyjne w inżynierii produkcji i kształceniu technicznym, Lublin 2001, s. 379–387.
6. Pashechko M., Gorecki T., Segregacja atomów w warstwach wierzchnich przy zużyciu ściernym stopów eutektycznych układu Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr, [W:] Świąć A., Zagadnienia dydaktyczne w środowisku systemów technologicznych, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 2003.
7. 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.
8. 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.
9. 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.

3. MATERIAŁY TRIBOTECHNICZNE

Materiały przeciwcierne są wykorzystywane do produkcji łożysk ślizgowych, które są powszechnie stosowane w nowoczesnych maszynach i urządzeniach, dzięki ich odporności na drgania, cichą pracę i niewielkie rozmiary.

3.1. Materiały przeciwcierne

Wymogi do materiałów przeciwciernych. Głównymi właściwościami materiałów przeciwciernych jest przeciwcierność i odporność na zmęczenie. Przeciwcierność to zdolność materiału do zapewnienia niskiego współczynnika tarcia ślizgowego, a tym samym uzyskania nieznacznych strat na tarcie i niską intensywność zużycia współpracujących elementów. Ponadto, każdy materiał w konkretnych warunkach powinien być odporny na utlenianie w podwyższonych temperaturach, mieć wysoką odporność na korozję przy pracy w środowiskach agresywnych itd. Materiały te powinny pracować w szerokim zakresie prędkości przy tarcu ślizgowym (od 0,001 do 100 m/s i więcej), obciążeniach (od 1 do 25 MPa i więcej), temperaturach do 100°C i więcej.

Te warunki nie pozwalają na stworzenie uniwersalnego materiału przeciwciernego, zdolnego do pracy w węzłach tarcia dla różnych celów. Stąd potrzeba opracowania różnych materiałów trących do konkretnych warunkach pracy.

Obecnie, istnieje wiele węzłów tarcia, w których są stosowane materiały przeciwcierne – stożkowe i kulkowe łożyska, łożyska oporowe, wkładki, prowadnice, generatory prądu, uszczelnienia czołowe i boczne, urządzenia z łożyskami ślizgowymi, pierścienie tłokowe itd.

Materiały przeciwcierne pracują w różnych warunkach: przy tarcu granicznym, w próżni, przy tarcu bez smarowania, przy tarcu elastohydrodynamicznym, w podwyższonych temperaturach, z dużą prędkością, przy wysokich obciążeniach, w różnych środowiskach agresywnych (woda, kwasy, zasady, roztopione metale, gorący gaz), gazach obojętnych itp.

Głównymi wymaganiami dla materiałów przeciwciernych są:

- wysoka odporność na zużycie,
- niski współczynnik tarcia,
- optymalna wytrzymałość powierzchniowa i objętościowa,
- docieralność,
- wystarczająca plastyczność, aby wykluczyć możliwość kruchego niszczenia,
- wysoka wytrzymałość zmęczeniowa,
- zdolność do przeciwdziałania szczepianiu,

- wystarczająca przewodność cieplna i optymalne wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej,
- obecność w materiale smaru stałego lub ciekłego,
- technologiczność w produkcji,
- rentowność.

Oprócz tych wymogów od materiałów pracujących w specyficznych warunkach, wymaga się specjalnych właściwości. Na przykład materiały dla wysoko obciążonych węzłów tarcia powinny mieć dość wysoką wytrzymałość objętościową, a materiały do pracy w podwyższonych temperaturach odporność na utlenianie.

Natura przeciwcierności. Przeciwcierność materiału łożyskowego jest zapewniona przez następujące właściwości:

- wysoka przewodność cieplna,
- skuteczne smarowanie środkami smarnymi,
- zdolność do tworzenia warstw ochronnych na powierzchni,
- dobre dotarcie, polegające na zdolności materiału przy tarcu do łatwego plastycznego odkształcania się i zwiększania powierzchni rzeczywistego styku, co prowadzi do zmniejszenia lokalnego naprężenia i temperatury na powierzchni łożyska.

Według I.G. Kragelskiego główną właściwością przeciwciernej pary trącej (obserwowane były pary tarcia i ich interakcja z środkami smarnymi) jest zapewnienie dodatniego gradientu właściwości mechanicznych po głębokości, co prowadzi do minimalnej pracy objętościowego odkształcania, a przy odkształceniu plastycznym – zdolność do wielokrotnej deformacji, która nie powoduje kruchości materiału.

Aby uzyskać dodatni gradient właściwości mechanicznych, należy użyć smarowania. Jednak to nie wystarczy, ponieważ przy rozerwaniu warstwy smaru (przy starcie, przy obciążeniach) odbywa się interakcja pomiędzy dwoma powierzchniami stałymi, którym należy zapewnić dodatni gradient właściwości mechanicznych. Jest to możliwe w przypadkach, gdy na powierzchniach tarcia będą:

- struktury wtórne w postaci warstw tlenkowych,
- warstwy przeniesionego miękkiego metalu z składników strukturalnych pary ciernej,
- nałożone na powierzchnię ciała stałego specjalne powłoki niskotopliwe.

Większość materiałów przeciwciernych ma strukturę kompozycyjną, a mianowicie stałe wtrącenia są równomiernie rozmieszczone w plastycznej matrycy odpowiadającej prawu Sharpiego. W procesie pracy takiego materiału łożyskowego, twarde wtrącenia odpowiadają za obciążenia i przekazują je miękkiemu składnikowi – matrycy, która dzięki wysokiej plastyczności relaksuje naprężenia, obniżając naprężenia jednostkowe na wystęпах nierówności powierzchni tarciovych.

Perspektywiczną jest idea możliwości zapewnienia normalnych warunków ślizgowych poprzez realizację selektywnego przeniesienia miękkiego składnika stopu z jednej powierzchni na drugą. W tych warunkach praca pary ciernej odbywa się praktycznie bez zużycia.

Kryteria oceny materiałów łożyskowych. Kryteriami oceny materiałów łożyskowych są współczynnik tarcia i dopuszczalne charakterystyki obciążeniowo-prędkościowe: ciśnienie p , prędkość poślizgu V . Parametr pV określa jednostkową moc tarcia i dopuszczalne wartości obciążeń i prędkości z jaką może pracować materiał.

Należy zauważyć, że wskaźnik pV znacznie różni się od danych eksperymentalnych. Nie uwzględnia on osobliwości konstrukcyjnych węzła tarcia (wymiarów) i typu wykorzystywanych smarów i dodatków. W razie lekkich warunków pracy znaczenia iloczynu pV mogą być wysokie, ale dla tego samego materiału w ciężkich warunkach pracy będą znacznie mniejsze. Dlatego możliwe jest porównywanie zdolności nośnej materiału przez wartości pV tylko dla podobnych warunków pracy.

Przedstawmy klasyfikację umowną zdolności nośnej materiałów opracowaną w Instytucie Problemów Materiałoznawstwa Ukrainy w oparciu o wieloletnie analizy warunków pracy różnych materiałów przeciwciernych. Ta klasyfikacja przewiduje cztery warunki pracy materiałów – lekki, średni, ciężki i bardzo ciężki. Według tej klasyfikacji nośność materiału szacowana jest przez wartość pV określona dla zadanego warunku tarcia.

Pomimo faktu, że ta klasyfikacja jest umowna, pozwala ona odróżnić poziom właściwości istniejących materiałów i tych granic parametrów pracy, do których powinno się dążyć w trakcie projektowania nowych materiałów, a także do standaryzacji i ujednolicenia warunków pracy węzłów tarcia. Wyróżnić można:

- Lekkie warunki pracy – charakteryzują się obecnością smarującej warstwy pomiędzy trącymi elementami, co nie powoduje wzrostu temperatury w strefie tarcia.
- Średnie warunki pracy – odróżniają się bardziej wysokimi parametrami obciążeń i prędkości lub zwiększeniem czasu eksploatacji węzła łożyskowego, wraz ze zmniejszeniem grubości warstwy środka smarującego i bardziej aktywnym udziałem materiału łożyska w procesie tarcia.
- Ciężkie warunki tarcia – obciążenia i prędkości są duże, ilość środka smarnego w strefie tarcia zazwyczaj jest niewystarczająca i zdolność do pracy węzła tarcia zależy głównie od rodzaju materiałów par trących. W takim przypadku temperatura węzła tarcia wzrasta.
- Bardzo ciężkie warunki tarcia – obejmują warunki pracy węzłów ciernych bez smaru płynnego, co zachodzi w temperaturach podwyższonych oraz wysokich temperaturach, prędkościach poślizgu w różnych zakresach

obciążeń, w próżni, obojętnych, aktywnych gazowych i ciekłych środowiskach.

Lekkie, średnie i ciężkie warunki pracy w obecności smaru ciekłego są normalne dla wielu węzłów tarcia maszyn i mechanizmów stosowanych w rolnictwie, transporcie i budowie maszyn. Bardzo ciężkie warunki pracy w węzłach tarcia są charakterystyczne dla węzłów tarcia stosowanych w przemyśle metalurgicznym, obróbki plastycznej, w branży kosmicznej, lotniczej, atomowej, kriogenicznej, gazoturbinowej i innych gałęziach techniki.

Podstawowe materiały przeciwcierne są otrzymane na bazie cyny i ołowiu, miedzi, glinu, cynku, żelaza, niklu i kobaltu, tworzyw sztucznych, materiałów węglowych.

3.2. Materiały cierne

Materiały cierne. Są stosowane w urządzeniach dynamicznych ciernych, które obejmują hamulce, nakładki, specjalne prowadnice ślizgowe, sprzęgła, wariatory. Urządzenia te służą do przyspieszenia (sprzęgła) i hamowania (klocki i tarcze hamulcowe) maszyn transportowych, w napędach urządzeń technologicznych (różne sprzęgła cierne, regulatory) do transmisji i zmiany kierunku ruchu.

Materiały cierne pracują w trudnych warunkach zużycia, dużych obciążeniach jednostkowych (do 8 MPa), prędkościach ślizgania (do 50 m/s) i temperaturach, które mogą natychmiast wzrosnąć do 1200°C.

Energia mechaniczna elementów ruchomych podczas hamowania przechodzi w ciepło, a następnie ulega rozproszeniu. Efekt termiczny równocześnie z wieloma obciążeniami cyklicznymi, ogrzewaniem i chłodzeniem, odkształceniami cieplnymi i siłowymi, tworzeniem gradientu temperatury znacznie wpływają na kinetykę tarcia i zużycia materiałów ciernych. W związku z tym dla materiałów ciernych istnieje wiele wymagań, których główną cechą jest:

- Wysoka odporność cierna i na ciepło, czyli możliwość dla pary tarcia utrzymywania stabilnego współczynnika tarcia i małego zużycia w szerokim zakresie temperatur.
- Wystarczająca wartość i stabilność współczynnika tarcia. Podczas pracy pary trącej, wartość współczynnika tarcia musi być w zakresie 0,2–0,5. Sam proces tarcia powinien być dość stabilny.
- Możliwość dotarcia. Elementy par ciernych powinny docierać się szybko tak, żeby przy pierwszym hamowaniu moment hamowania wynosił nie mniej niż 80%, i nie więcej niż 120% oszacowanej wartości. W tym przypadku na powierzchni tarcia nie powinny się tworzyć zadziory.
- Brak możliwości szczepiania. Pary cierne nie powinny się szczepiać (spajać), zarówno podczas hamowania, jak i w innych przypadkach, na przykład po hamowaniu, gdy hamulec gorący zostaje unieruchomiony.

- Wysoka odporność na korozję. Przy przedłużonym przebyciu w wilgotnej atmosferze (100%) i temperaturze od -60 do $+150^{\circ}\text{C}$, elementy pary ciernej nie powinny być podatne na działanie korozji.
- Brak możliwości zapłonu. Podczas hamowania i pod koniec pracy urządzenia tarcowego materiały oraz produkty nie powinny się zapalać i wydzielać żadnych nieprzyjemnych zapachów i dymu.
- Odpowiednia wytrzymałość mechaniczna. Przy wielokrotnym hamowaniu materiały cierne powinny mieć wystarczającą wytrzymałość mechaniczną, tak aby wytrzymać szok termiczny, który powstaje podczas silnego hamowania.
- Odporność na ścieranie. Elementy trące hamulca powinny mieć wystarczającą odporność na ścieranie. Zwykle wymiana klocków hamulcowych jest związana ze znacznymi trudnościami. Ponadto w procesie zużycia zwiększają się luzy. W związku z tym konieczne jest, aby materiał zapewniał wystarczająco długą pracę.
- Przewodność cieplna i pojemność cieplna.
- Technologiczność.
- Efektywność kosztowa.

Często dla materiału ciernego stawiane są dodatkowe wymagania dotyczące trwałości środka smarnego, odporności na działanie wody, tłumienia hałasu podczas pracy, stabilności w warunkach wysokich i niskich temperatur i wilgotności, odporności na zmęczenie cieplne, pęknięcia i inne.

Należy zauważyć, że za większość z omówionych wymagań przede wszystkim odpowiadają pary cierne, w których stabilnie i równomiernie zmienia się skład chemiczny i fazowy oraz struktura. Zapewnia to trwałość właściwości warstwy powierzchniowej w czasie eksploatacji. Wybór materiałów odbywa się przy uwzględnieniu ekstremalnej temperatury nagrzewania powierzchni i maksymalnego ciśnienia, które wytrzymują. I.V.Cragelsky zaproponował, aby wszystkie materiały cierne były podzielone na następujące grupy:

- materiały do lekkich warunków tarcia (krótkotrwała temperatura do 400°C , długotrwała – do 120°C , ciśnienie – $0,8\text{ MPa}$),
- materiały do średnich warunków tarcia (krótkotrwała temperatura do 400°C , długotrwała – do 250°C , ciśnienie – do $1,5\text{ MPa}$),
- materiały do ciężkich warunków tarcia (krótkotrwała temperatura do 1100°C , długotrwała – do 400°C , ciśnienie – do 6 MPa),

Materiały odporne na zużycie. W tej grupie wyróżnia się materiały:

- wysokiej twardości,
- odporne na zużycie ściernie,
- odporne na zużycie zmęczeniowe,
- odporne na zużycie pod wysokim obciążeniem w tym udarowym.

Materiały o wysokiej twardości obejmują:

- stopy twarde,
- materiały mineralno-ceramiczne,
- materiały supertwarde.

Stopy twarde. Stopy twarde otrzymywane są metodą odlewniczą i metalurgii proszków. Do stopów odlanych twardych zalicza się stelitt (2,5% C, 40% Cr, 13–17% W, 50–55% Co, 65 HRC), stalinity (10% C, 18% Cr, 15% Mn, 57% Fe, 65 HRC). Polski odpowiednik HS według PN–EN.

Otrzymywane z proszków twarde stopy są podzielone na cztery grupy:

- wolframowe (WK3, WK4, WK6, WK8, WK10, WK20, WK25),
- tytanowolframowe (T30K4, T15K6, T14K8, T5K10, T15K12),
- tytanotantalowolframowe (TTK 12 TT8K6, TT10K8–B TT20K9),
- bezwolframowe i bezkobaltowe (TNM–KNT).

Pierwsze trzy grupy twardych spiekanych stopów składają się z wysokotopliwych metalowych węglików szczególnie (WC, TiC, TaC) związanych kobaltem i zaliczanych do stopów zawierających wolfram (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 Skład chemiczny i właściwości niektórych twardych stopów spiekanych

Grupa	Stop	Skład szczyty, %				σ_{zg} , MPa	HRA
		WC	TiC	TaC	Co	Nie mniej	
wolfram	WK3	97	–	–	3	1100	89,5
	WK4	96	–	–	4	1400	89,5
	WKW6K	94	–	–	6	1500	88,5
	WK8	92	–	–	8	1600	87,5
	WK10	90	–	–	10	1650	87
	WK15	85	–	–	15	1800	86
	WK20	80	–	–	20	1950	84
	WK25	75	–	–	25	2000	82
tytan-wolfram	T30K4	66	30	–	4	950	92
	T15K6	79	15	–	6	1150	90
	T15K10	85	5	–	10	1400	88,5
tytan-tantal-wolfram	TT7K12	–	4	3	12	1650	87
	TT8K6	–	6	2	6	1250	90,5

Struktura stopów wolframu składa się z cząsteczek węgliku wolframu WC związanego kobaltem. Tytanowolframowe stopy składają się z węglików WC i TiC związanych kobaltem. Przy wysokiej zawartości węgliku tytanu, struktura T30K4 składa się tylko z węgliku tytanu i kobaltu, tak jak wolfram i węgiel rozpuszczają się w węgliku tytanu. Im wyższa jest zawartość w twardym stopie

kobaltu, a cząstki węgla są drobniejsze, tym większa jest odporność na ścieranie ale niższa wytrzymałość oraz odporność na uderzenia.

Ceramika mineralna. Ceramika mineralna jest mieszaniną otrzymaną drogą metalurgii proszków. Osnową tych kompozycji są: tlenki, węgliki, azotki i inne. Głównymi materiałami mineralno-ceramicznymi są: tlenek węgla (U3, VOC–60, VOC–63, CM–332), beztlonowe: Si3 N4, Si, B4C, DN, Ti, Ti.

Supertwarde materiały. Materiały supertwarde wykorzystywane są do wytwarzania (np. jako płytki) narzędzi skrawających (noże, wiertła, końcówki frezów itp). Ich twardość i odporność na ścieranie jest znacznie większa niż w przypadku stopów twardych, ceramiki mineralnej i stali szybko tnącej (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 Właściwości materiałów o wysokiej twardości

Właściwości materiałów	Stal szybko tnąca	Stopy twarde	Supertwarde materiały	Ceramika mineralna
Gęstość, kg/m ³	8100–8700	5500–20900	3440–3560 (azotek boru, diament)	2500–4100
Mikrotwardość, GPa	7–11	9–24	74–106 (azotek boru, diament)	21–33
Wytrzymałość przy zginaniu, GPa	21–4,2	0,7–1,85	0,3 – 0,5 (azotek boru, diament)	0,3–0,75
Przewodność cieplna, W/m · K	35–70	15–60	150–40 (azotek boru, diament)	15–35
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	11–12	5–6	0,9–3,6 (azotek boru, diament)	8,2–9,0
Graniczna temperatura eksploatacji, °C	500–800	800–1000	800–1300	1100–1500
Aktywność chemiczna do materiału obrabianego	inercyjny	inercyjny	Diament jest aktywny do niklu, azotku boru, inercyjny	Tlenek glinu jest aktywny w stosunku do tytanu i aluminium, azotek krzemu – do tytanu

Głównymi supertwardymi materiałami są diamenty syntetyczne i sześcienny azotek boru (CBN). Twardość diamentu syntetycznego jest 6-krotnie większa niż twardość węgla wolframu i 8-krotnie większa od twardości stali szybko tnącej. Twardość CBN nie jest zbliżona do diamentu. Przekracza go według pojemności cieplnej (1200 °C) i inercyjności chemicznej.

Diamenty syntetyczne o strukturze polikrystalicznej, w porównaniu do pojedynczych kryształów, są mniej kruche i mniej odporne na zużycie. Ich zastosowanie jest ograniczone ze względu na dużą przyczepność do żelaza. Jest to przyczyną małej odporności na zużycie podczas obróbki stali i żelaza. Większą uniwersalność posiadają narzędzia z CBN. Brak chemicznego powinowactwa do żelaza w CBN pozwala na jego skuteczne wykorzystanie w obróbce różnych twardych gatunków stali, w tym nawęglanych i utwardzanych cieplnie (HRC>60). Dlatego obróbka stali przy wysokich prędkościach może zastąpić szlifowanie, redukując 2–3 razy czas obróbki i zapewniając niską chropowatość powierzchni.

Materiały odporne na zużycie ściernie. W warunkach zużycia ściernego wiodącymi procesami są wielokrotne odkształcania powierzchni wskutek oddziaływania luźnych lub umocowanych cząstek przesuwających się po niej i mikroskrawanie. W tych warunkach najbardziej trwałymi materiałami są materiały, które składają się z twardej fazy węgla i posiadają wysoką wytrzymałość matrycy. Taką strukturę ma duża grupa stali i stopów.

W najbardziej trudnych warunkach znajdują zastosowanie stopy węgla. W przemyśle stosuje się ponad sto złożonych związków chemicznych odlewów i materiałów napawanych. Są to stopy o wysokiej zawartości węgla (do 4%) zawierające węgliki (Cr_7C_3 , W_2C , TiC).

W przypadku części maszyn pracujących bez obciążeń uderowych stosuje się stopy o strukturze martenzytycznej. Obejmują one stopy typu 25X38, X30CrMoSi23–2–2.

Elementy, które pracują w łżejszych warunkach ścierania są wykonane ze stali nisko i średnio-węglowych poddawanych hartowaniu, nawęglaniu i azotowaniu.

Materiały odporne na zużycie zmęczeniowe. W warunkach zużycia zmęczeniowego pracują przykładowo koła zębate, łożyska toczne. Materiały, z których te elementy są wykonane muszą mieć dużą twardość, odporność na ścieranie, odporność na kontaktowe naprężenia ściskające, wysoką trwałość powierzchni. Kulki, rolki i pierścienie łożysk pracujących w warunkach zużycia zmęczeniowego, wykonane są z niedroгих technologicznych stali chromowych łożyskowych.

Do produkcji łożysk szybkoobrotowych stosuje się stale łożyskowe po przetopieniu. Charakteryzują się one najwyższą jednorodnością struktury.

Elementy wielkogabarytowych łożysk tocznych o średnicy 0,5–2 m (dla walcowni, generatory elektryczne) wykonane są ze stali 12CrNi4–4, 12NiCr16–8 i poddane nawęglaniu na dużą głębokość (3–6 mm). Ze stali chromowanych odpornych na korozję 95Cr5 produkowane są łożyska, pracujące w środowiskach agresywnych.

Koła zębate narażone na wysokie obciążenia stykowe wykonane są ze stali stopowych nawęglanych (niklowo-nawęglanych) (Tabela 3.3). Wysokoobciążone koła zębate o średnicy 150–600 mm są wykonane ze stali chromowo-niklowej 12CrNi4–16, 20NiCr12–4, 18NiCrMo16–8 i innych. Są one stosowane w reduktorach helikopterów, statków, samolotów. Do małych kół urządzeń, maszyn rolniczych używa się stali chromowej 15Cr, 15CrP, 20Cr i innych. Do wytwarzania masowego (aut i ciągników) stosuje się niskostopowe stale 18CrMnTi, 30CrMnTi, 25CrMnMo, 20CrNiMo, 20CrMnP i inne, które są poddawane azotonawęglaniu. Koła zębate pracujące przy małych obciążeniach, wykonane są ze stali C40, C50, 40Cr, 40CrNi i innych po normalizacji i ulepszaniu.

Do wytwarzania przekładni gwintowych i niewielkich kół zębatych pracujących przy niskich obciążeniach i prędkościach, używa się materiałów niemetalicznych: tekstolit PT i PTC, poliamidy – kapron, nylon. Są one wykorzystywane do napędzania prędkościomierzy i wałków rozrządu samochodów, maszyn tekstylnych i spożywczych. Zaletą takich maszyn jest brak wibracji i hałasu oraz wysoka odporność chemiczna.

Tabela 3.3 Ograniczenie trwałości kontaktowej powierzchni zębów kół o zębach prostych

Stale	Obróbka cieplna i cieplno-termiczna	Twardość powierzchni zębów	Według obliczeń	σ , MPa
Stopowe	Nawęglanie i nitro-cementowanie, nitridowanie	HRC $\geq$ 56 HV 5500–7500	23 HRC	$\geq$ 1290
Węglowe i stopowe	Hartowanie powierzchniowe	HRC40–50	17HRC	880–1050
	Hartowanie objęściowe	HRC 38–50	18HRC	834–1050
	Normalizacja	HB $\leq$ 3500	0,2HB	< 770

Materiały odporne na zużycie w warunkach wysokich nacisków jednostkowych i obciążeń uderowych. W warunkach wysokich nacisków jednostkowych i obciążeń uderowych pracują gaśnice, zwrotnice kolejowe, łyżki koparek i inne części maszyn. Wykonane są one ze stali austenitycznej o wysokiej zawartości manganu. Wysoka odporność na ścieranie tej stali wynika ze zdolności austenitu do silnego utwardzania deformacyjnego (zgniotu).

Należy zauważyć, że odporność na ścieranie stali X110Mn13 jest maksymalna, jeśli ma jednofazową strukturę austenitu. Taką strukturę otrzymuje się przez chłodzenie w wodzie od 1100°C. Po schłodzeniu stal ma małą twardość (HB 200) i wysoką plastyczność. Jeśli taka stal pracuje tylko w warunkach zużycia ściernego to nie jest odporna na ścieranie. Natomiast gdy poddana jest dużym obciążeniom uderowym to w warstwie powierzchniowej powstają w dużej liczbie defekty (dyslokacje). W rezultacie twardość powierzchni wzrasta, a stal staje się odporna na ścieranie.

Stal austenityczną stosuje się także w warunkach kawitacji. Stale o niestabilnej strukturze austenitu (08CrNiTi18–10, 30CrTi10–10 i inne) przy obciążeniu uderzeniowym poddają się zgniotowi i częściowo występuje w nich przemiana martenzytyczna, na rozwój której zostaje zużyta energia uderzenia. Wzmocnienie powierzchniowe tych stali w warunkach roboczych utrudnia tworzenie się pęknięć zmęczeniowych.

Materiały uszczelniające. Zwiększone nierównomierne zużycie elementów maszyn prowadzi do zwiększenia luzu, zakłócenia struktury przepływu i do zmniejszenia mocy oraz pogorszenia rentowności turbiny. Nie jest to jeszcze powód do naprawy silnika. Jednakże, w przypadku naprawy silnika prawie w każdym przypadku, uszczelki są zastępowane nowymi, co powoduje dodatkowe koszty i czas.

W układzie łopatek turbinowych na uszczelkach obserwuje się ślady erozji gazowej. W przypadku innych warunków pracy wady te występują rzadziej.

Skuteczność uszczelnienia przepływu materiału w turbinach gazowych w znacznym stopniu determinuje wydajność i niezawodność silnika samolotu. Pozwala to na wzrost trwałości silnika nawet do 1000 godzin. W związku z tym prace zmierzające do poznawania ich działania i wpływu na procesy zużycia i erozji elementów ciernych trybosystemu oraz rozwój nowych materiałów uszczelniających nabywa szczególnego znaczenia.

Materiały do uszczelniania przekrojów czołowych. Uszczelnienia przekrojów czołowych w różnych maszynach i urządzeniach pracują w szerokim zakresie prędkości (1–150 m/s), obciążeń (0,5–3 MPa) i temperatury (-50 do +500 °C). W celu wytworzenia pierścieni nieruchomych uszczelnień przekrojów czołowych wykorzystywane są materiały grafitowe. Natomiast do uszczelnienia elementów obrotowych – stal po obróbce cieplnej, żelazo, brąz, stellit, materiały kompozytowe, powłoki ceramiczne i inne.

Jako materiał do uszczelnień czołowych stosowany jest materiał ŻGr3Cs4 ślizgowy spiekany na bazie żelaza, z dodatkiem 3% grafitu i 4% siarczku cynku o strukturze perlitycznej, która zawiera 5% cementytu. Jako uszczelki można stosować pierścienie z żelazografitu ŻGr – 1,5.

Do grupy materiałów uszczelniających należą materiały o wysokiej zawartości grafitu, w które dla wzmocnienia i zmniejszenia kruchości

wprowadza się plastyczny metal lub stop. W przypadku uszczelnień czołowych wykorzystywane są również materiały spiekane na osnowie żelaza, niklu, miedzi i innych metali, zawierające dodatki stopowe i przeciwcierne. Takie materiały są stosowane głównie do uszczelniania skojarzeń, które pracują w środowiskach gazowych i ciekłych oraz w podwyższonej temperaturze.

Materiały do uszczelnień promieniowych. Do uszczelniania siłowej części turbin gazowych i parowych, które pracują w warunkach wysokich temperatur, działania wysokiego ciśnienia strumienia gazu, przepływu powietrza z prędkością dźwiękową i naddźwiękową stosuje się materiały o odpowiednich własnościach.

Temperatura przepływu gazów w turbinach gazowych wynosi 400–850°C lub więcej, prędkość przepływu przekracza 100–200 m/s, a w urządzeniach z dyszami pierwszego stopnia 300 m/s. Przepływ gazu ma charakter utleniający (produkty spalania paliwa płynnego z nadmiarem powietrza albo mieszanina gazowa o składzie 74 % N₂, 14 % C₂ i 2% H₂O). W turbinach parowych materiał uszczelniający poddany jest działaniu pary przepływającej z prędkością 200–250 m/s przy 500–585°C i pod ciśnieniem 90–240 bar. Para wodna może utleniać materiał wkładek uszczelniających, gdyż w wyższych temperaturach rozkłada się na tlen i wodór, ciśnienie których zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury.

Literatura

1. Трение, изнашивание и смазка: Справочник. В 2-х кн. / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. М.: Машиностроение, 1978, Кн. 1, 1978, 400 с., ил.
2. Любарский И.М., Металлофизика трения / И.М. Любарский, Л.С. Палатник // Серия “Успехи современного материаловедения”. М.: Металлургия, 1976, 176 с.
3. Матеріалознавство: навчальний посібник / М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, Т.С. Климова, І.Г. Черниш. К.: НАУ, 2012, 492 с.
4. Лабунець В.Ф., Авіакосмічні матеріали з високою міцністю: навч. посібник / В.Ф. Лабунець. К.: НАУ, 2016, 204 с.
5. Чернец М.В., Клименко Л.П., Пашечко М.И., Невчас А., Трибомеханика. Триботехника. Триботехнологии: В 3 т. / Под общ. ред. М.В. Чернеца, Л.П. Клименко. Т. 1. Механика трибоконтактного взаимодействия при скольжении. Николаев: Изд-во НГТУ им. Петра Могилы, 2006, 476 с.
6. Szczerek M., Wiśniewski M. Tribologia i Tribotechnika, Inst. Tech. i Eksploatacji, Radom 2000.

7. Dobrzański L.A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa 2002.
8. Burakowski T., Wierzchoń T., Inżynieria Powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995.
9. Kula T., Inżynieria warstwy wierzchniej, Łódź 2000.
10. Lawrowski Z., Tribologia. Tarcie, zużycie i smarowanie, PWN, Warszawa 1993.

4. METODY ZWIĘKSZANIA ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE ELEMENTÓW MASZYN

Przy opracowywaniu materiałów zapewniających trwałość elementów węzłów tarcia główną uwagę należy zwrócić na ich wytrzymałość powierzchniową.

4.1. Konstrukcyjne metody zwiększania odporności na zużycie elementów maszyn

Należy zauważyć, że zagadnienia wytrzymałości objętościowej są wystarczająco przebadane. Jednocześnie fizyczne mechanizmy procesów utwardzania i zmiękczenia powierzchniowego, prowadzące do zniszczenia elementów tarcia, nie są w pełni zrozumiałe. Powoduje to poważne trudności w doborze materiału tribotechnicznego.

4.1.1. Główne zasady konstruowania węzłów tarcia

W celu zapewnienia wysokiej odporności na zużycie węzłów tarcia niezbędna jest optymalizacja rozmiarów geometrycznych, kształtu i struktury materiału tribotechnicznego. Główną zasadą, która powinna stanowić podstawę do projektowania i obliczania wielkości i kształtu kontaktujących się powierzchni jest zapewnienie ich trwałości w zadanym zakresie wpływu czynników zewnętrznych tarcia. Cel ten można osiągnąć poprzez właściwy dobór materiałów oraz sposobami konstrukcyjnymi, mających na celu usunięcie głównych przyczyn danego rodzaju uszkodzenia. Przy tym należy uwzględnić mechanizm każdego procesu tribologicznego i jego szczegóły.

Przykładowo w celu wyeliminowania powstania procesów szczypienia powierzchnia robocza elementów węzła tarcia powinna być pokryta warstwą smarującą, która zapobiega formowaniu powierzchni juwenilnych (atomowo czystych), które powodują rozwój procesów szczypienia. Aby uniknąć zużycia ściernego należy wykluczyć obecność w węzłach tarcia stałych cząstek ściernych. Jeżeli wymóg ten nie może być spełniony kontaktujące się powierzchnie muszą mieć wysoką twardość i niską kruchość.

Procesy fretting-korozyj są eliminowane poprzez:

- zwiększenie twardości współpracujących elementów,
- eliminację wibracji podczas pracy maszyny lub mechanizmów,
- naniesienie na powierzchnie robocze odpornych na fretting powłok.

Wzrost wytrzymałości na zmęczenie powierzchni tarcia może być spowodowane tworzeniem odpowiednich struktur, które aktywnie rozpraszają energię wewnętrzną. Zapobiega to tworzeniu się makro- i mikropęknięć. Dodatkowo jest to możliwe poprzez dobór optymalnych parametrów obciążenia,

które eliminują możliwości zniszczenia zmęczeniowego. Opracowane zostały sposoby zmniejszenia kawitacyjnego, erozyjnego i innych rodzajów zużycia. W ten sposób, dla każdego rodzaju zużycia z jego osobliwościami zostały określone środki do zmniejszania intensywności tych procesów.

Należy zauważyć, że oprócz dominujących procesów zużycia, uszkodzenia elementów węzłów tarcia mogą zachodzić w wyniku procesów pośrednio związanych z tarcieniem (korozja, odkształcenia i inne).

Przy projektowaniu maszyn i mechanizmów powinno dążyć się nie tylko do poprawy ich niezawodności i trwałości, ale również do obniżenia masy elementów, zmniejszenia kosztów deficytowych materiałów, jak również do zmniejszenia zużycia energii przy ich produkcji. Należy zauważyć, że istotna jest analiza przyszłych kosztów nie tylko wytwarzania urządzeń technicznych lub ich poszczególnych elementów, ale także ich obsługi i naprawy. Koszty przy długotrwałym stosowaniu maszyn i mechanizmów są o kilka razy większe niż koszty ich produkcji. W tym kontekście poprawa trwałości elementów tarcia znacznie zmniejsza koszty na demontaż, wymianę zużytych elementów i montaż maszyn.

Przy projektowaniu węzłów tarcia należy brać pod uwagę cały system wymagań i operacji, które obejmują:

- ocenę i wybór schematu pracy węzłów tarcia pod względem ich wpływu na odporność na zużycie, trwałość i niezawodność maszyn,
- wybór materiałów i ich kombinacji w parach tarcia,
- wyznaczenie rozmiarów i konfiguracji części maszyn z uwzględnieniem wytrzymałości miejscowej i ogólnej,
- opracowanie działań w celu zmniejszenia obciążeń maksymalnych ogólnych i lokalnych,
- zapewnienie prawidłowego działania węzłów tarcia w danych warunkach. W tym celu stosuje się określony układ smarowania, ochronę przed zanieczyszczeniami z otoczenia.
- zapewnienie eksploatacyjnej technologiczności konstrukcji,
- ochrona powierzchni tarcia elementów i węzłów przed możliwymi przypadkowymi uszkodzeniami podczas eksploatacji,
- opracowanie i rozwój diagnostyki węzłów tarcia.

Ogólnymi i niezbędnymi wymaganiami w zakresie projektowania elementów węzłów tarcia jest zapewnienie warunków do rozwoju tarcia normalnego bez uszkodzenia materiałów. Osiąga się to poprzez:

- spełnienie wymagań wytrzymałości konstrukcyjnej,
- wybór materiałów na pary cierne, niepodatne na sczepianie lub inne niedopuszczalne procesy uszkodzenia,
- wybór rodzaju smarowania (ciepłe, stałe, gazowe).

4.1.2. Zasady doboru materiałów na węzły tarcia

Nowoczesne urządzenia wymagają zapewnienia ich wysokiej trwałości. Aby rozwiązać powstające problemy techniczne jednym z głównych wymagań jest racjonalny wybór materiałów przeciwciernych i ciernych dla węzłów tarcia maszyn i mechanizmów. W związku z tym coraz większą uwagę poświęca się nauce o materiałach tribologicznych w nowoczesnej inżynierii.

Tribomateriałoznawstwo jest dziedziną nauki łączącą wyniki badań teoretycznych w zakresie tarcia i zużycia, a wiedzą zawartą w tribotechnice w postaci rzeczywistych konstrukcji węzłów tarcia.

W tribomateriałoznawstwie wszystkie materiały są podzielone na cierne i przeciwcierne. W wielu przypadkach materiały są rozpatrywane w oderwaniu od warunków, w których mogą być użyte. Jednak, aby zapewnić niezawodność i trwałość węzłów tarcia w związku z różnorodnością środowisk, (obciążeniowych, prędkościowych i temperaturowych wpływów na te węzły), przy wyborze tribomateriałów konstrukcyjnych i smarujących należy brać pod uwagę czynniki, które zależą od tarcowego przeznaczenia połączeń ciernych.

Wymagania dotyczące materiałów, z których wykonywane są elementy par trących są w niektórych przypadkach wzajemnie wykluczające się. W związku z tym, sformułowanie tych samych wymagań co do wszystkich materiałów przeznaczonych do wykorzystania w ruchomych węzłach tarcia jest bardzo skomplikowane. Wymogi te można jednak w dużym stopniu umownie podzielić na ekonomiczne, technologiczne, eksploatacyjne i dotyczące bezpieczeństwa. Z ekonomicznego punktu widzenia materiały tribotechniczne dla produkcji tribowęzłów, w tym i ich smarowanie, powinny być niedeficytowe i relatywnie tanie.

Główne wymagania technologiczne to: dobra obrabialność materiałów, optymalna chropowatość dla określonych warunków tarcia, łatwość produkcji elementów, używanie niedrogich urządzeń technologicznych itp.

Do wymagań eksploatacyjnych odnosi się zapewnienie w procesie pracy węzła tarcia stabilnej wartości współczynnika tarcia, dobre docieranie współpracujących elementów, brak możliwości występowania zużycia katastroficznego, wysoka odporność na ścieranie i wpływ środowiska.

W odniesieniu do bezpieczeństwa, materiały nie powinny podczas procesu eksploatacji formować substancji powodujących zanieczyszczenia środowiska jak również rozkładać i uwalniać toksycznych substancji i nieprzyjemnych zapachów.

Wybór materiałów dla węzłów tarcia stwarza znaczne trudności. Dlatego dla racjonalnego doboru materiałów należy uwzględniać cechy konstrukcyjne węzła tarcia i jego kinematyczne charakterystyki.

W zależności od warunków eksploatacji węzła tarcia wykorzystywanymi materiałami mogą być stale konstrukcyjne węglowe lub stale stopowe, materiały proszkowe, kompozytowe (metaliczne, polimerowe, ceramiczne i węglowodorowe)

oraz polimerowe. W zależności od wartości współczynnika tarcia, tworzą one dwie grupy tribomateriałów (przeciwcierne i cierne).

4.2. Metody eksploatacyjne podwyższenia odporności na zużycie elementów węzłów tarcia

Okres eksploatacji maszyn i mechanizmów zależy nie tylko od poprawy konstrukcyjnej i metod technologicznych, ale także od elementów takich jak techniczna eksploatacja i naprawa maszyn i mechanizmów.

4.2.1. Pojęcia ogólne

Zadaniami technicznymi obsługi maszyn jest zapewnienie ich właściwej kondycji technicznej i bezproblemowej eksploatacji przy odpowiedniej kosztowności. Poziom eksploatacji technicznej maszyn jest określany przez ustawienie ich w odpowiednim miejscu, zgodnie z racjonalnym wykorzystaniem odpowiednio do przeznaczenia. Ważna jest również kwalifikacja personelu do obsługi, nadzoru technicznego maszyn oraz organizacja układów tribologicznych w celu zapewnienia właściwego smarowania roboczych części maszyn. Głównym zadaniem obsługi i naprawy maszyn jest utrzymanie ich zdolności produkcyjnej podczas pracy.

4.2.2. Rola materiałów smarujących w procesie eksploatacji maszyn

Środki smarne są stosowane w celu zapewnienia wysokiej sprawności węzłów ciernych, zwiększenia niezawodności i wydłużenia czasu pracy maszyn. W tym przypadku istnieją dwa zasadniczo różne podejścia:

- zapewnienie bezzużyciowego tarcia elementów kontaktujących się ze względu na zamianę tarcia zewnętrznego ciał stałych na tarcie wewnętrzne w cieczy lub gazie umieszczonymi pomiędzy powierzchniami styku,
- zapewnienie efektu strukturalnej adaptacji materiałów i jej optymalizacji.

Pierwsze podejście obejmuje dwie grupy metod realizujących tworzenie warstwy gazohydrostatycznej w obszarze kontaktu i warunki powstania klina hydrodynamicznego pomiędzy powierzchniami trącymi.

Pierwsza grupa metod jest związana z użyciem urządzeń zewnętrznych, które wytwarzają wysokie ciśnienie. Z kolei druga grupa to najbardziej powszechnie stosowane techniki tworzenia samoregulowanego hydrodynamicznego klina smarowania w procesie wzajemnego ruchu powierzchni kontaktu. Ten klin ma wystarczającą nośność, aby zapewnić szczelinę między powierzchniami i zapobiegać zewnętrznemu tarcu ciał stałych. W tym samym czasie osiąga się efekt bezzużyciowości realizowany w określonych warunkach prędkości

względnego przemieszczenia ciał. Zużycie obserwuje się tylko podczas startu i zatrzymania, w przypadku kiedy ten warunek nie jest spełniony.

Procesowi tarcia wewnętrznego w cieczy towarzyszy wydzielanie ciepła, co prowadzi do zmniejszenia jej lepkości. Dla tarcia hydrodynamicznego, głównymi cechami smarowania są lepkość i jej charakterystyka temperaturowa.

W niektórych przypadkach tworzenie się klina smarnego utrudnione jest niekorzystnymi geometrycznymi i kinematycznymi parametrami połączenia ruchowego (połączenia o małej prędkości oraz z niekorzystnym kierunkiem wektora ruchu w odniesieniu do linii styku). W tym przypadku w procesie tarcia muszą ciągle tworzyć się struktury wtórne, które chronią ciała stałe przed bezpośrednim oddziaływaniem.

Głównym czynnikiem determinującym kinetykę powstawania struktur wtórnych jest zmiana energii wewnętrznej w procesie deformacji. Jest to faza, która powstaje w wyniku tarcia pod wpływem adsorpcyjnego i chemicznego oddziaływania powierzchni ciała stałego, smarów i elementów aktywnych ośrodka gazowego. Adsorpcyjna i chemiczna aktywność smarowania jest głównym czynnikiem determinującym tę interakcję, jednakże nie jest to wartość stała.

4.3. Technologiczne metody zwiększania odporności na zużycie elementów maszyn

Nowoczesne procesy technologiczne wzmocnienia powierzchniowego otwierają nieograniczone możliwości tworzenia struktur ochronnych tribotechnicznego przeznaczenia, które zapewniają niezawodną pracę węzłów tarcia w różnych warunkach: dużych obciążeniach, wysokich temperaturach i prędkości tarcia, pod wpływem wibracji, kawitacji, promieniowania, środowisk korozyjnych, ściernych itp. Tworzenie się struktur ochronnych na powierzchniach roboczych elementów maszyn i urządzeń daje możliwość podwyższenia ich niezawodności, trwałości, wydajności oraz zmniejszenia zużycia metali na bazie żelaza, zużycia metali kolorowych a także zużycia energii.

Dążenie do rozwoju metod technologicznych, które zapewniają formowanie struktur ochronnych, poprzedza modelowanie pracy węzłów tarcia, określanie wpływu czynników zewnętrznych na jego wydajność oraz analiza procesów rozwijających się na powierzchniach ściernych wzmocnionych powłokami.

Analiza dużej ilości badań pozwala określić następujące podstawowe metody tworzenia struktur ochronnych tribotechnicznego przeznaczenia:

- zmiana struktury warstwy powierzchniowej przez zewnętrzne oddziaływanie mechaniczne (lub termiczne) bez zmiany jej składu chemicznego,
- zmiana struktury warstwy powierzchniowej przez stopowanie jej różnymi składnikami chemicznymi,

- nanoszenie na powierzchnię tarcia powłok,
- kombinację powyższych metod.

Podstawową metodą tworzenia struktur na elementach o pożądanых cechach tribotechnicznych jest oddziaływanie mechaniczne na warstwy powierzchniowe bez zmiany składu chemicznego – plastyczne odkształcenie powierzchni (POP).

Umocnienie metali i stopów poprzez POP oparte jest na wykorzystaniu ich właściwości plastycznych, czyli zdolności otrzymywania w pewnych warunkach pod wpływem sił zewnętrznych szczątkowych odkształceń powierzchni i występow (chropowatości) bez naruszenia ich integralności. W wyniku obciążeń zewnętrznych położenie atomów w sieci krystalicznej odkształconej powierzchni metalu wychodzi poza minimalny poziom energii kinetycznej, zakłócając strukturę sieci krystalicznej i prowadząc go do pewnego stanu naprężeniowego. Powoduje to rozdrabnianie struktury, jej teksturowanie, obrót i przesunięcie ziaren oraz zwiększenie gęstości dyslokacji i powstanie naprężeń ściskających.

Wzmocnienie warstw powierzchniowych elementów POP zwiększa twardość, trwałość powierzchni, odporność na zużycie ściernie oraz zmniejsza chropowatość. Obecnie szeroko stosowane są następujące metody POP: piaskowanie, walcowanie i rolkowanie, wygładzanie diamentowe, obróbka laserowa, hydrostrumieniowa i hydroabrazyjna, obróbka ultradźwiękowa, tarcie z wysokimi prędkościami, które prowadzą do formowania specyficznych struktur, znanych pod nazwą warstw białych. Struktury w warstwie powierzchniowej elementów maszyn tworzą się także pod wpływem obróbki cieplnej bez zmiany składu chemicznego. Do obróbki cieplnej powierzchniowej stosuje się prądy o wysokiej częstotliwości i promieniowanie laserowe. Należy zauważyć, że możliwości tworzenia struktur o pożądanых właściwościach tribotechnicznych metodami POP i obróbki cieplnej są ograniczone. Szerszy zakres właściwości tribotechnicznych mają struktury utworzone poprzez zastosowanie metod hartowania powierzchniowego, a także nanoszenie na wyroby różnych powłok. Jedną z metod łączących wpływ obciążenia i temperatury na strukturę warstwy powierzchniowej jest obróbka termomechaniczna (TMO). Podstawą zjawisk fizycznych towarzyszących TMO są procesy przekształceń strukturalnych stopów metali, które rozwijają się w wyniku wspólnego działania naprężeń termicznych i mechanicznych. Odmianą metody TMO jest metoda obróbki elektromechanicznej (EMO) i metoda wzmocnienia elektrodeformacyjnego (EDW).

EMO polega na tym, że przez miejsce kontaktu narzędzia ze wzmocnionym wyrobem przepuszcza się prąd elektryczny o dużym natężeniu i niskim napięciu. Występujące nierówności powierzchni narażone są na działanie wysokiej temperatury. Pod obciążeniem narzędzia odkształcają się i wygładzają. Powoduje to wzmocnienie warstwy powierzchniowej wyrobu. Przykładem stosowania metody EMO jest wzmocnienie przewodnic żeliwnych obrabiarek

o wysokiej dokładności, których odporność na zużycie po EMO zwiększa się o 1,3–2,5 razy, a współpracujących elementów wykonanych z samoutwardzalnego materiału sztucznego AC-T, o 1–3 razy.

Metoda EDW obejmuje połączenie obróbki termomechanicznej ze stopowaniem powierzchniowym. Obróbka termomechaniczna zalecana jest do stosowania razem z promieniowaniem laserowym lub stopowaniem elektroimpulsowym. Powłoki utworzone zyskują wysokie właściwości tribotechniczne dzięki stopowaniu warstwy powierzchniowej i tworzeniu naprężeń szczątkowych ściskających. Trwałość elementów wzmocnionych metodą EDW wzrasta o 1,7–2,1 razy.

Aby utworzyć powłokę ochronną tribotechnicznego przeznaczenia obecnie wykorzystuje się różne metody fizyczne, chemiczne i fizyko-chemiczne w celu uzyskania na powierzchni roboczej elementów maszyn i urządzeń struktury z góry o określonych właściwościach.

Wraz z dawno znanymi i dobrze sprawdzonymi metodami nakładania powłok ochronnych takimi jak powlekanie galwaniczne, elektrochemiczne, obróbka chemiczno-termiczna, napawanie i innymi, a także stosunkowo nowymi metodami jonowo-plazmowej i gazotermicznej obróbki laserowej, pojawiły się nowe metody, takie jak: metoda samorozpowszechniającej wysokotemperaturowej syntezy (SWS) oraz powłoki otrzymane za pomocą energii słonecznej itp.

Jedną z tradycyjnych powłok tribotechnicznych jest powłoka galwaniczna. Jako powłoki galwaniczne z układu okresowego Mendelejewa stosowanych jest 16 pierwiastków. Do metod wytwarzania powłok tribotechnicznych należą chromowanie, niklowanie, kadmowanie, fosforanowanie, utlenianie, anodowanie, emaliowanie, brązowanie i mosiądzowanie. Wiele z nich przeprowadza się metodą elektrolitową.

W celu zapewnienia właściwości antyfrykcyjnych na powierzchnie robocze nakładane są powłoki galwaniczne z miedzi, srebra, cyny, ołowiu, bizmutu, indu, antymonu, kobaltu, mosiądzu, brązu.

Stosowanie powlekania elektrolitycznego w celu wzmocnienia elementów maszyn daje możliwość zwiększenia wytrzymałości, twardości powierzchni, odporności na korozję i odporności na szepianie oraz zużycie abrazyjne. Zaletą tej metody wzmocnienia jest możliwość naprawy zużytych elementów. Przykładowo są szeroko stosowane w układach tribologicznych w lotnictwie.

Dalszy rozwój tych metod przyczynił się do intensyfikacji badań naukowych i powstania nowego kierunku – kompozytowych powłok elektrochemicznych (CPE). Te powłoki otrzymano z zawiesin, które są elektrolitami z dodatkiem pewnej ilości drobnego proszku. Jako katodę użyto części wzmacniające. Podczas przepływu przez elektrolit prądu elektrycznego na wyrób jest osadzany metal (pierwsza faza) i cząstki proszku (w drugiej fazie). Wykorzystanie CPE w budowie maszyn ma perspektywy, ponieważ możliwe jest zastąpienie drogich stali stopowych stalami konwencjonalnymi, wzmocnionymi tą metodą. Dotyczy

to zwłaszcza węzłów ciernych pracujących w warunkach zużycia korozyjno-mechanicznego.

Do wzmocnienia powierzchniowego elementów maszyn i narzędzi najszersze stosowane są metody obróbki chemiczno-termicznej (OCT), w tym: nawęglanie, nitronawęglanie, azotowanie, borowanie, chromowanie, krzemianowanie cyjanowanie, aluminowanie. Przemysł z powodzeniem wykorzystuje w celach tribotechnicznych różnorodne wieloskładnikowe powłoki dyfuzyjne, takie jak: boromiedziane, boroaluminowane, borokrzemianowane, aluminoborokrzemianowane, alumochromokrzemianowane i inne w zależności od warunków tarcia. Wieloskładnikowe powłoki dyfuzyjne znacznie zwiększają trwałość wzmocnionych części maszyn.

Procesy OCT są szeroko stosowane do wzmocnienia elementów samolotów i rakiet, samochodów, traktorów, obrabiarek, maszyn rolniczych, urządzeń do wydobywania ropy naftowej i olejów, elementów mechanizmów produkcji metalurgicznej.

Powłoki tribotechniczne na wzmocnionych powierzchniach wyrobów można uzyskać elektrokontaktowym spiekaniem proszków metali (EKPP). Zaletą tej metody jest łączenie aktywacji siłowej i temperaturowej. Siłowy wpływ w przypadku EKPP jest o dwa-trzy rzędy wielkości wyższy niż w przypadku odśrodkowego, indukcyjnego, wibracyjnego i innych rozwiązań technologicznych w celu uzyskania powłok odpornych na zużycie.

Ten proces technologiczny służy do wzmocnienia szybko zużywających się elementów maszyn rolniczych, drogowych, ziemnych i innych eksploatowanych przy zużyciu ściernym.

Wśród wielu metod dotyczących otrzymywania ochronnych warstw powierzchniowych o różnym zastosowaniu, szczególne znaczenie mają metody, w procesie, których powłoka formuje się w procesie krystalizacji z kąpieli roztopionego metalu. Powstaje ona na obrabianej powierzchni, a niezbędne właściwości fizyczne i mechaniczne zapewnione zostaną stopowymi pierwiastkami, które zostały wprowadzone do stopu. Te metody nazywane są napawaniem elektrodami spawalniczymi, drutem, drutem proszkowym, taśmą, taśmą proszkową itp.

Napawanie używane jest głównie do regeneracji zużytych elementów. Po napawaniu na elementach powstają struktury ochronne o dużej trwałości i odporności na ścieranie.

Powłoki uzyskane w procesie napawania stosowane są do wzmocnienia szybko zużywających się części maszyn do prac ziemnych i budowlanych – zęby koparek, łyżki spychaczy, wałki, rolki, koła napinające, gąsienicowe podwozia ciągnika i inne.

Jednym z rodzajów napawania powłok jest napawanie elektromagnetyczne (EMN). Istota tego sposobu polega na natapianiu ferromagnetycznego proszku na powierzchnię utwardzonych elementów w stałym polu magnetycznym

z przepuszczaniem przez strefę kontaktu prądu stałego o wysokiej wartości natężenia.

Wyższe właściwości eksploatacyjne można uzyskać poprzez połączenie EMN z procesami POP. Zwiększa to wytrzymałość zmęczeniową, twardość, odporność na zużycie i zmniejsza chropowatość powierzchni. Ta technologia wzmacniania powierzchni charakteryzuje się oszczędnością energii i zużycia materiałów, wszechstronnością i łatwością obsługi urządzeń. Urządzenie do EMN i POP może być używane na dowolnej tokarce.

Szybki rozwój zyskują metody gazotermicznego nakładania powłok odpornych na zużycie i powłok antyfrykcyjnych, które obejmują natryskiwanie gazopłomieniowe, plazmowe i detonacyjne, a także metalizację łukiem plazmowym. Sposoby te oparte są na tej samej zasadzie formowania warstwy ochronnej z dyskretnych cząstek materiału, ogrzewanych i przyspieszonych strumieniem gazu o wysokiej temperaturze.

Zalety takie jak uniwersalny skład chemiczny powłok (od tworzywa sztucznego do węgla ogniotrwałego) i wzmacnianie materiałów (metali, stopów, tworzyw sztucznych, drewna, itp), nieznaczny efekt wpływu termicznego na nich (nagrzewanie 80–1500°C), wysoka wydajność procesu (nawet do kilkuset kg na godzinę przy metalizacji łukiem elektrycznym) pozwalają otrzymać powłokę tribotechniczną na różnych elementach pracujących w różnych warunkach tarcia i zużycia.

Najbardziej ekonomiczna metoda cieplno-termicznego powlekania to metalizacja elektrołukowa. Stopień wykorzystania użytecznej energii w tym przypadku wynosi 60–70% (nie tak jak 5–8% dla drutowej gazopłomieniowej metalizacji). Zużycie energii przy użyciu stacjonarnych metalizatorów łukowych (wartość prądu – do 120 A) wynosi 0,3–1,3 kW/kg. Grubość powłoki może wynosić 20 mm. Ta metoda wzmacniania jest używana najczęściej do regeneracji zużytych elementów.

Gazotermiczne techniki osadzania powłok na trioodpornych elementach, które pracują w warunkach zużycia abrazyjnego oraz korozyjno-mechanicznego, fretting-korozi, zużycia kawitacyjnego i hydroabrazyjnego zapewniają wysoką ich trwałość. Metody te z powodzeniem stosowane są w celu wzmocnienia wałów korbowych, wałów i łopatek turbinowych, zaworów, wałków rozrządu, kół zębatych, przegubów i wielu innych elementów.

Do wytwarzania powłok tribotechnicznych stosuje się elektrołukowe stopowanie (ELS) powierzchni tarcia. Oparte jest ono na zastosowaniu impulsowego wyładowania elektrycznego, które odbywa się pomiędzy elektrodami, w wyniku czego następuje ukierunkowane przeniesienie materiału anody (elektroda) na katodę (wyrób).

Znacznej poprawie właściwości tribologicznych powłok otrzymanych ELS sprzyja nadtapianie ich powierzchni wiązką lasera lub strumieniem plazmowym. Elektrołukowa powłoka jest stosowana w celu zwiększenia odporności na korozję i trwałości powierzchniowej, twardości, przywracając im rzeczywisty

rozmiar elementów, ale ich głównym zastosowaniem jest zapewnienie wysokiej trwałości elementów węzłów tarcia maszyn, mechanizmów i urządzeń, a także narzędzi i urządzeń technologicznych.

Śród jonowo-promieniowej technologii nanoszenia powłok intensywnego rozwoju doznały metody natryskiwania jonowo-plazmowego, zwanymi metodami PVD. Istota metody PVD polega na osadzaniu atomów zjonizowanych molekuł materiałów na element, który znajduje się pod potencjałem ujemnym, osiagającym 103 V.

Obecnie istnieje wiele różnych modyfikacji natryskiwania jonowo-plazmowego i impulsowo-plazmowego. Metoda kondensacji z bombardowaniem jonowym i osadzaniem w plazmie wyładowań łukowych stała się najbardziej rozpowszechniona w budowie maszyn.

W większości przypadków jonowo-plazmowe powłoki tribotechnicznego przeznaczenia formują się na osnowie węglików, borków, azotków, tlenków i niektórych innych związków chemicznych metali przejściowych. Pokrycia tego typu są najczęściej stosowane do wzmocnienia powierzchni narzędzi. Trwałość narzędzi (noży, wiertel, frezów, rozwiertaków, zaworów itp.) po obróbce jonowo-plazmowej TiN, ZrC wzrasta o 1,5–3 razy.

Śród powłok otrzymanych metodami chemicznymi najszerzej rozpowszechnioną jest metoda CVD. Oparta jest ona na reakcji kondensacji związków gazopodobnych na wzmacnianej powierzchni z następnym tworzeniem twardych osadów. Pozwala na uzyskanie bardzo wytrzymałych warstw węglików, azotków, węglikoazotków, borków, krzemków i tlenków. W porównaniu z powłokami gazo-termicznymi uzyskane powłoki sposobem chemicznym mają większą gęstość, wytrzymałość, przyczepność (adhezję) do podłoża i jednakową grubość.

W celu wzmocnienia łopat turbin parowych i innych wyrobów w budowie maszyn, które wymagają wysokiej odporności na erozję przy zachowaniu odporności na obciążenia uderowe zalecana jest obróbka strumieniem elektronów.

W ostatnich latach opracowano wiele nowych technologii hartowania powierzchniowego metali i stopów z wykorzystaniem wiązki elektronów. Perspektywną jest technologia napawania (stopowania) stali z wykorzystaniem energii wiązki elektronów. Głębokość penetracji elektronów jest zgodna z grubością wymaganej warstwy topnienia (rzędu 1 mm), co zapewnia wysoką wydajność procesu.

Perspektywną metodą modyfikowania warstw powierzchniowych elementów ciernych, ich składu chemicznego i struktury jest implantacja jonowa. Istotą tego procesu jest wprowadzenie atomów metali i niemetali do warstwy powierzchniowej elementów poprzez bombardowanie jej jonami. Implantowane jony (o energii od kilku kiloelektronowoltów) w środku ciała stałego tworzą warstwę o grubości 0,001–1 mikrona, która odróżnia się właściwościami fizycznymi i chemicznymi od rdzenia. Po implantacji jonowej

możliwe jest zwiększenie trwałości na zmęczenie, odporności na zużycie i korozję metali oraz stopów. Spowodowane jest to stopowaniem powierzchniowym, zniekształceniem sieci krystalicznych, powstaniem i zwiększeniem ilości defektów, a w niektórych przypadkach tworzeniem dyspersyjnych struktur amorficznych.

W celu zapewnienia trwałości węzłów tarcia w wielu przypadkach na powierzchni robocze elementów trących nanoszone są powłoki antyfrukcyjne i polimerowe. Głównymi metodami nanoszenia powłok polimerowych są: metody gazopłomieniowe, wirowe, wibrowirowe, strumieniowe, natryskiwanie w polu elektrostatycznym. Materiały wykorzystywane do nakładania powłok polimerowych obejmują: PTFE (politetrafluoroetylen), polipropylen, polietylen, poliuretan, nylon, winylobutyral i inne.

Aby zwiększyć nośność powłok polimerowych, dodaje się wypełniacze (brąz, szkło, azbest, tlenek glinu itp.).

W warunkach tarcia ślizgowego bez materiału smarnego i w przypadku dużych obciążeń wykorzystuje się materiały metaloceramiczne zaimpregnowane ftoroplastem. Zużycie i współczynnik tarcia tych materiałów prawie nie różni się od czystego ftoroplastu.

Obróbka laserowa jest jedną z najbardziej perspektywicznych metod wzmocnienia i regeneracji powierzchni części maszyn. Szczególnie interesujące są procesy obróbki laserowej powłok otrzymywanych innymi metodami. Nowym etapem w rozwoju technologii wzmocnienia powierzchniowego laserem będzie tworzenie adaptacyjnych, samoorganizujących „inteligentnych” powłok dla celów tribologicznych, zdolnych do samoodnawiania się poprzez powtarzające działanie czynników zewnętrznych.

Technologia wzmocnienia materiałów wciąż się rozwija. Istniejące metody są ulepszone, a naukowcy i technolodzy pracują nad stworzeniem zasadniczo nowych metod wzmocnienia powierzchni. Do takich metod należy metoda samorozpowszechniającej syntezy wysokotemperaturowej (metoda SWS) oraz metoda otrzymywania powłok przy użyciu skoncentrowanej energii słonecznej (geleopowłoka). W ostatnich latach zaczęły się rozwijać badania naukowe nad wykorzystaniem metody SWS do uzyskiwania powłok tribotechnicznych. Istotą metody jest łączenie chemicznych reakcji transportowych z procesami samozapalenia cieplnego mieszanin proszków. Przy ich oddziaływaniu chemicznym tworzą się nowe substancje o określonym wzorze chemicznym – węgliki, borki, azotki, związki międzymetaliczne, chalkogenidy oraz inne, które nadają powłokom żądane właściwości tribologiczne.

Przyjazną dla środowiska energooszczędną technologią otrzymania powłok odpornych na zużycie na powierzchniach roboczych elementów jest przede wszystkim technologia wykorzystania skoncentrowanej energii słonecznej.

Zastosowanie takiej technologii jest skuteczne w warunkach polowych obszarów wiejskich do naprawy maszyn rolniczych oraz prac technologicznych

i naprawczych w kosmosie, w której energia słoneczna jest jedynym źródłem nie transportowanym z Ziemi.

Dla skutecznego wdrożenia struktur ochronnych tribotechnicznego przeznaczenia należy ustandaryzować urządzenia i rozszerzyć nomenklaturę urządzeń badawczych. Docelowym jest stworzenie centrów badawczych zajmujących się uzyskaniem i usystematyzowaniem danych dotyczących właściwości tribo technicznych powłok. W celu wzmocnienia elementów pracujących w specyficznych warunkach eksploatacyjnych należy stworzyć bazę danych o odpornych na zużycie powłokach i ich własnościach.

Szerokie wprowadzenie metod technologicznych otrzymywania struktur tribologicznych będzie sprzyjać rozwiązaniu najważniejszych problemów ekonomicznych, związanych z oszczędnością energii, redukcji kosztów materialnych, zwiększeniem produktywności pracy, poprawy stanu środowiska naturalnego i innych.

Literatura

1. Надежность и долговечность машин / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, Л.И. Бершадский, А.К. Караулов. К.: Техніка, 1976, 408 с.
2. Трение, изнашивание и смазка: Справочник. В 2-х кн. / Под ред. И.В. Крагельского. М.: Машиностроение, 1978. Кн. 1. 1978, 400 с.
3. Войтов В.А., Конструктивная износостойкость узлов трения гидромашин / В.А. Войтов, М.А. Подригало, Е.С. Вентцель. Харьков: Центр Леся Курбаса, 1996, 134 с.
4. Трибомеханика. Триботехника. Триботехнологии: в 3-х т. / М.В. Чернец, Л.П. Клименко, М.И. Пашечко, А.И. Невчас. Т.2. Триботехнологии. В двух книгах. Николаев: НГТУ им. Петра Могилы, 2008. Книга 1. 216 с.
5. Лабунец В.Ф., Тенденції створення захисних структур триботехнічного призначення / В.Ф. Лабунец // Проблеми тертя та зношування. К.: НАУ, 2006. Вип. 45, с. 107–118.
6. О природе белых слоёв, возникающих в процессе некоторых видов обработки стали / Ю.И. Бабей, Б.Ф. Рябов, В.М. Голубец, Б.Т. Дятченко, Л.А. Капарова // Физ.–хим. механика материалов. 1973, № 4, с. 33–39.
7. Похмурский В.И., Далисов В.Б., Голубец В.М., Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий, Киев: Наук. думка, 1980, 188 с.
8. Голубец В.М., Гасій О.Б., Щуйко Я.В., Захисні властивості і зносостійкість вакуумних йонно–плазмових покриттів, Львів: Логос, 2008, 104 с.

9. Голубец В.М., Гасий А.Б., Электроискровое легирование конструкционных сталей безвольфрамовыми электродами // Сб. "Acta Mechanica Slovaca", вып. 2. Кошице: ТУ, 2002, с 69–74.
10. Голубец В.М., Швец В.В., Лукина Г.М. Износостойкость импульсно–плазменных покрытий // Физ.–хим. механика материалов. 1990, № 6, с. 114–116.
11. Голубец В.М., Долговечность эвтектических покрытий в коррозионных средах, Киев: Наук. думка, 1990, 118 с.
12. Голубец В.М., Пашечко М.И., Износостойкие покрытия из эвтектики на основе системы Fe-Mn-C-B. Киев: Наук. думка, 1989, 160 с.
13. Szczerek M., Wiśniewski M., Tribologia i Tribotechnika. Instytut Technologii i Eksploatacji, Radom 2000.
14. Burakowski T., Wierzchoń T., Inżynieria Powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995.
15. Kula T., Inżynieria warstwy wierzchniej, Łódź 2000.
16. Lawrowski Z., Tribologia. Tarcie, zużycie i smarowanie, PWN, Warszawa 1993.

5. DOCIERANIE ELEMENTÓW MASZYN

Trwałość i zdolność obciążenia systemów tribomechanicznych nowoczesnych maszyn może być znacznie zwiększona poprzez ich wstępne docieranie, które powoduje zmianę chropowatości oraz rzeczywistego pola powierzchni styku, a tym samym wartości naprężeń roboczych.

Podczas docierania odbywa się proces zmiany powierzchni tarcia i właściwości fizyko-mechanicznych warstw powierzchniowych materiału w początkowym okresie tarcia. Pierwsze obszernie badania w dziedzinie docierania były prowadzone przez M.M. Hruszczowa.

W wyniku docierania zmienia się chropowatość, rzeczywiste pole powierzchni styku, struktura i właściwości warstwy powierzchniowej. Równoległe ze spadkiem chropowatości powierzchni, zostaje ona wzmocniona. W przypadku, gdy chropowatość w procesie docierania rośnie warstwa powierzchniowa staje się osłabiona, pojawiają się w niej naprężenia szczątkowe, które zmniejszają naprężenia początkowe ściskające i odporność na zmęczenie elementów maszyn.

W trakcie docierania występuje szczególna transformacja w cienkich warstwach powierzchni, które po dotarciu określają specyficzną strukturę powierzchni. Materiał powierzchni w procesie docierania jest zdeformowany w kierunku działania sił stycznych. W tym przypadku występuje teksturowanie warstwy powierzchniowej, która sprzyja rozwojowi procesu zgniatania. Równoległe ze zgniotem przebiega proces rekrytalizacji. Warstwy znajdujące się na pewnej głębokości od obszarów kontaktu również wzmacniają się ale nie teksturuje i dlatego nie zmieniają naprężenia granicznego odkształcenia sprężystego.

Intensywność rozwoju procesu docierania zależy od struktury i właściwości materiału, sposobów oraz warunków docierania. Struktury heterogeniczne docierają się znacznie szybciej niż homogeniczne. Pierwsze mają nie tylko korzystne połączenie różnych właściwości poszczególnych składników.

Podwyższonej docieralności sprzyjają wszystkie te właściwości materiału, które zapewniają utworzenie w procesie tarcia w odkształconej warstwie powierzchniowej dodatniego gradientu właściwości mechanicznych. W tych warunkach wytrzymałość związku adhezyjnego jest mniejsza od wytrzymałości materiału w głębszych warstwach i rozerwanie następuje na powierzchni oddziaływań adhezyjnych.

5.1. Zużycie i docieralność

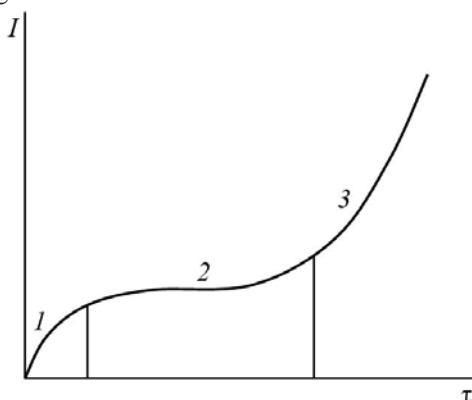
Istnieją trzy okresy zużycia (Rys. 5.1):

- zużycie początkowe (docieranie), gdy odbywa się przejście z początkowego stanu powierzchni do trwałego,

- trwałe (ustabilizowane), charakteryzujące się stałymi warunkami tarcia i szybkością zużycia,
- przyspieszone (nieustabilizowane), spowodowane zmianami luzów w połączeniach, zmianami warunków węzła tarcia.

Przy docieraniu szybkość zużycia zmienia się przez cały czas, zbliżając się do pewnej wartości. Warunki tarcia zmieniają się ciągle. Wielkość rzeczywistego pola powierzchni styku zwiększa się. Natomiast średnie naciski jednostkowe i średnia temperatura maleją. Na początku docierania naciski jednostkowe na rzeczywistym polu powierzchni styku są duże. Pod koniec docierania ich wartość odpowiada wielkości, która jest charakterystyczna dla normalnej eksploatacji maszyn. Występuje zmiana w strukturze powierzchni tarcia. Po zakończeniu procesu docierania dla danych warunków tarcia powstaje tak zwana chropowatość równoważna.

Warunkom jej powstawania i obliczeniu poświęcona jest znaczna ilość prac, z których warto podkreślić V.S. Szczedrowa, któremu po raz pierwszy udało się uzyskać wzór do wyliczenia chropowatości równoważnej w przypadku zużycia ustabilizowanego po docieraniu powierzchni stałych, które mają warstwę materiału smarnego.



Rys. 5.1. Zależność intensywności zużycia od czasu

Długość procesu docierania może się różnić (Rys. 5.2). Najczęstszym przypadkiem rozwoju zużycia w czasie jest przebieg krzywej 2. Zużycie przy warunkach niekorzystnych docierania charakteryzuje się krzywą 1.

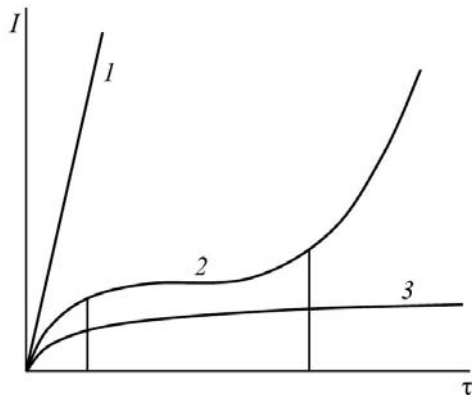
W procesie docierania następuje intensywne szczepianie na powierzchniach, w których nie ma warstw ochronnych. Przy niewystarczającym smarowaniu, występują zadziory i inne uszkodzenia. Przy tym stanie powierzchni, normalna praca tribosystemu nie jest możliwa.

Charakter zużycia przy gwałtownym polepszeniu procesu docierania odpowiada krzywej 3. W tym przypadku skraca się początkowy okres zużycia, jego intensywność i siły tarcia nie są duże, zjawiska szczepiania nie ulegają

rozwojowi, tworzy się optymalny mikrorelief (chropowatość) powierzchni i tworzą się odporne na ścieranie struktury wtórne.

Decydujący wpływ na stan powierzchni roboczych elementów maszyn mają dwa procesy. Pierwszy jest związany z technologią obróbki, usuwaniem naddatków podczas docierania, szlifowania, ostrzenia i innych podobnych operacji. W tym przypadku celem procesu jest maksymalne docieranie powierzchni, które charakteryzuje się pewnymi parametrami technologicznymi.

Drugi proces związany jest z warunkami tarcia zewnętrznego elementów i węzłów podczas eksploatacji maszyn. Tutaj główną uwagę poświęca się eliminacji dyspergowania, niszczenia warstw powierzchniowych w celu osiągnięcia wysokiej odporności na ścieranie.



Rys. 5.2. Wpływ dotarcia na zużycie powierzchni współpracujących tarciowo elementów maszyn

Docieranie par tarcia jest obowiązkowym procesem technologicznym, który ma duże znaczenie dla otrzymania powierzchni odpornych na ścieranie. Doświadczenie pokazuje, że brak docierania, czyli przekazanie do eksploatacji zebranych ale nie oszlifowanych części roboczych silnika oraz następnie jego obciążenie w warunkach eksploatacyjnych prowadzi do wyników bardzo negatywnych. Powierzchnie nieoszlifowane zadzierają się. Niektóre obszary lokalnie nadtapiają się, występują niepożądane zmiany w warstwach przypowierzchniowych makro i mikrostruktur.

5.2. Docieranie i smarowanie

Docieranie daje możliwość utworzenia niezbędnego makro- i mikroreliefu (chropowatości), a także uzyskania pożądanej mikrostruktury warstwy powierzchniowej. Również ważny jest proces tworzenia warstwy smarnej, która oddziela powierzchnie tarcia. W tym przypadku decydujące znaczenie odgrywają dodatki, które są wprowadzane w środowisko smarne w celu zapewnienia właściwości czyszczących i dyspergujących oraz przyspieszających

docieranie. Proces docierania będzie zachodzić skutecznie w tym przypadku, gdy kończy się formowanie warstwy smarnej o określonej grubości i strukturze, optymalnej mikrogeometrii kontaktu, co zapewni zadowalającą trwałość docierających powierzchni tarcia, a więc ich trwałość. Podczas docierania warto utrzymywać wymagany poziom działania smarującego, kontrolując grubość warstwy smarnej, która wyklucza możliwość wystąpienia adhezji (szczepiania).

Jednakże docieranie, zwłaszcza przekładni zębatych, które stanowią około 80% przekładni mechanicznych używanych w budowie maszyn, nie może być uznane za właściwe według jego efektywności ekonomicznej.

W tej chwili jest uzasadnione zastosowanie jednakowej metody docierania, polegającej na stopniowym zwiększaniu obciążenia, ale w różnych warunkach. Docieranie prowadzi się w trybie dwuetapowym na biegu wolnym i pod obciążeniem, a czas trwania docierania jest różny. Tak duże różnice podczas rozwiązywania problemów praktycznych docierania wyjaśnia się tym, że kwestie teorii i praktyki docierania nie mają podstaw materiałoznawczych i są mało związane z podstawowymi założeniami teorii tarcia, działania smarów i zużycia w maszynach.

Udoskonalenie procesu docierania możliwe jest za pomocą kontroli, takich parametrów, jak: stan warstwy smarującej (jej grubości), właściwości powierzchni tarcia, warunki eksploatacji itp.

Literatura

1. Хрущов М.М., Исследование приработки подшипниковых сплавов и цапф / М.М. Хрущов. М.Л. Изд-во АН СССР, 1946. 160 с.
2. Надежность и долговечность машин / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, Л.И. Бершадский, А.К. Караулов. К.: Техника, 1975, 408 с.
3. Щедров В.С., Анализ экспериментальных закономерностей приработки на основе общих уравнений теории изнашивания / В.С. Щедров // Трение и износ в машинах. Вып. 6. М. Л., изд-во АН СССР, 1950, с. 114–121.
4. Карасик И.И., Прирабатываемость материалов для подшипников скольжения / И.И. Карасик. М.: Наука, 1978. 136 с.
5. Szczerek M., Wiśniewski M., Tribologia i Tribotechnika. Inst. Tech. i Eksploatacji, Radom 2000.
6. Dobrzański L.A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa 2002.
7. Burakowski T., Wierzchoń T., Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995.
8. Kula T., Inżynieria warstwy wierzchniej, Łódź 2000.
9. Lawrowski Z., Tribologia. Tarcie, zużycie i smarowanie, PWN, Warszawa 1993.

6. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI TRIBOTECHNICZNE POWŁOK (TRIBOTECHNOLOGIE)

Wzmocnienie powierzchniowych warstw elementów polegające na wykorzystaniu niedrogiego i niedeficytowego stopu jako materiału podstawowego i następnie zastosowanie obróbki cieplno-chemicznej powierzchni, staje się bardzo powszechne. Główne zalety technologii termochemicznych to: dobre zmiany właściwości warstwy powierzchniowej na podstawie składu chemicznego, tworzenie pożądanej kombinacji właściwości powierzchni i rdzenia produktu. Osiąga się to poprzez nasycenie dyfuzyjne warstwy powierzchniowej przez dowolny pierwiastek w stanie atomowym, który może być rozpuszczony w materiale podstawowym. Obróbka zapewnia zwiększenie stopnia trwałości elementów maszyn, głównie ze względu na zwiększenie twardości warstwy powierzchniowej i pojawienie się w niej wysokich ściskających naprężeń szczątkowych co sprzyja ulepszeniu odporności na zmęczenie. Niektóre rodzaje obróbki cieplno-chemicznej zwiększają odporność na korozję zarówno w normalnych jak i w wysokich temperaturach.

6.1. Powłoki dyfuzyjne

Modelowanie procesów tarcia i zużycia jest przeprowadzane na urządzeniach ciernych. Zakłady przemysłowe stosują z powodzeniem różne metody dyfuzyjne nanoszenia powłok odpornych na ścieranie w zależności od warunków tarcia: nawęglanie, azotowanie, jednoczesne nasycenie węglem i azotem, borowanie, chromowanie i inne rodzaje jedno- i wieloskładnikowej metalizacji dyfuzyjnej.

Nawęglanie to proces nasycania powierzchni stali i stopów węglem w celu uzyskania wysokiej twardości powierzchniowej, odporności na ścieranie, wytrzymałości zmęczeniowej i innych właściwości.

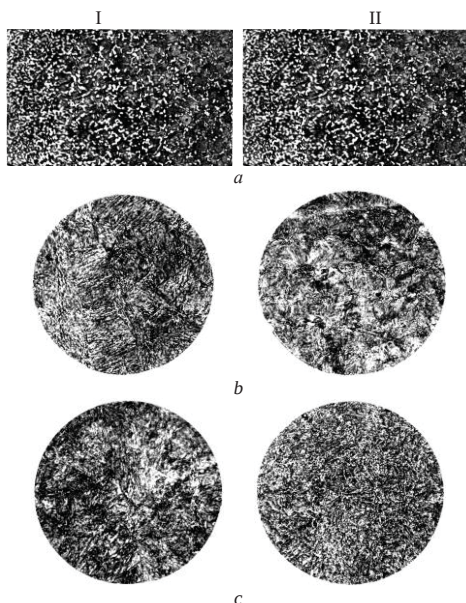
W zależności od warunków pracy wyrobu głębokość warstwy dyfuzyjnej jest określona w zakresie 0,1–0,3 mm dla małych i 0,5–2,0 mm dla średnich elementów części maszyn. Nawęglaniu podlegają stale węglowe i stopowe o niskiej zawartości węgla 0,1–0,35 % mas.

Istnieją następujące metody nawęglania:

- nasycenie ze stałych karburyzatorów,
- nasycenie z otoczenia gazowego,
- nawęglanie z fazy ciekłej.

Temperatura procesu, w zależności od metody nawęglania, wynosi 880–1000°C. Struktura warstwy nawęglonej stali węglowych składa się z trzech stref: nadeutektoidalnej (perlit+wtórny cementyt), eutektoidalnej (perlit) podeutektoidalnej (ferryt+perlit) (Rys. 6.1). Stężenie węgla w warstwie powierzchniowej wynosi 0,8–1,1%. W procesie nawęglania stali

domieszkowanych formuje się warstwa dwufazowa z węglików (na powierzchni) i austenitu (pod nią). Stężenie węgla na powierzchni wynosi 1,8–2,0 %.



Rys. 6.1. Mikrostruktury stali nawęglanych 25CrMnSiTiVA14–4–4–10–10–10 (I) i 25CrMnSiTiVB4–4–4–10–10–1000 (II): a – warstwa dyfuzyjna po nawęglaniu (x100), b – warstwa dyfuzyjna po hartowaniu i niskim odpuszczaniu (x400), c – rdzeń stali nawęglanych po hartowaniu i odpuszczaniu (x400)

Głębokością techniczną warstwy nawęglanej jest zwykle uważana suma nadeutektoidalnej, eutektoidalnej oraz pół przejściowej (podeutektoidalnej) strefy, a czasami część warstwy ze strukturą (po hartowaniu) – martenzyt (+95% austenitu szczątkowego). Twardość powierzchniowa różnych stali po nawęglaniu i obróbce cieplnej wynosi 60–65 HRC. Nawęglanie stali znacznie zwiększa odporność na zużycie, jeżeli warstwa nawęglana ma strukturę martenzytu drobnego igłopodobnego lub mikrokryształicznego z małymi globulkami węglików i niewielką ilością austenitu szczątkowego.

Uważa się, że zwiększenie wytrzymałości zmęczeniowej stali po nawęglaniu otrzymuje się w wyniku zwiększenia wartości wytrzymałości, plastyczności i twardości warstwy dyfuzyjnej i wpływem naprężeń ściskających pierwszego rodzaju. Granica zmęczenia znacznie wzrasta wraz ze wzrostem głębokości warstwy nawęglanej osiągając maksimum o optymalnej grubości 0,4–0,7 mm, a wraz ze wzrostem grubości warstwy zmniejsza się cykliczna trwałość.

Grubość powłoki, skład i typ karburyzatora, parametry temperatury, czas procesu nawęglania są określane głównie gatunkiem stali i jej obróbką cieplną, precyzją wytwarzania produktu oraz wielkością naddatku na obróbkę

mechaniczną (szlifowanie, wykańczanie, polerowanie itp.), rozmiarami i przekrojem wyrobów, warunkami eksploatacji.

Azotowanie to proces nasycenia powierzchniowego azotem. W wyniku azotowania, powierzchnie metalu uzyskują: wysoką twardość (HV 1300) nawet z jej zachowaniem przy długotrwałym ogrzewaniu materiału do temperatury 500–600°C, duże naprężenia ściskające zwiększające wytrzymałość zmęczeniową, wysoką odporność na ścieranie, odporność na korozję stali węglowych i niskostopowych. Po azotowaniu stal charakteryzuje się niewielkimi odkształceniami.

Wadą procesu azotowania jest bardzo duża czasochłonność, zmniejszenie odporności korozyjnej i żaroodporności stali nierdzewnych, kwasoodpornych i żaroodpornych.

Azotowanie jest szeroko stosowane w różnych gałęziach przemysłu. Wcześniej azotowano tylko specjalne stale zawierające aluminium (38CrMoAl4–10–10, 35CrAl4–10), a obecnie takiemu rodzajowi obróbki cieplno-chemicznej podlegają również stale węglowe, niskostopowe austenityczne (nierdzewne), żaroodporne, stale z dodatkiem tytanu, żeliwo z dodatkiem magnezu o wysokiej wytrzymałości, żeliwo stopowane, aluminium. Jako środowisko do nasycenia zawierające azot stosuje się oczyszczony z oleju i osuszony amoniak przy ciśnieniu roboczym 0,25–0,35 MPa. Nasycenie zachodzi we względnie niskich temperaturach (520–620°C). Prowadzi się je metodami azotowania: gazowego, w ciekłym środowisku, jarzeniowego.

Po azotowaniu i powolnym chłodzeniu do temperatury pokojowej, fazy w warstwie dyfuzyjnej występują w następującej kolejności od powierzchni:

$$\xi > (\varepsilon + \gamma) > \gamma' + (\alpha + \gamma) > \alpha + \gamma'_{nadz.} > \text{osnowa(stal)}$$

gdzie: α – faza – ferryt azotowy – stały roztwór azotu i tlenu w żelazie. Ilość azotu w dużej mierze zależy od temperatury: w temperaturze 590°C wynosi 0,10%, 200°C – 0,004%; γ' – faza, istniejąca przy stężeniu azotu 5,3–5,75% i odpowiada azotkowi Fe_4N ; ε – faza, która występuje w różnych temperaturach w zakresie stężeń azotu 4,35–11,0%; ξ – faza tworząca się przy zawartości azotu w warstwie nie mniejszej niż 11,1% i odpowiada azotkom Fe_2N .

Zwiększenie twardości warstw azotowanych uwarunkowane jest otrzymaniem rozproszonych azotków i zasadniczo zależy od temperatury nasycenia. Stale zawierające żaroodporne azotki (Al, Cr, Mo) mają wyższą twardość powłoki (7–12 GPa), w porównaniu z materiałami konstrukcyjnymi (4–7 GPa – stopowane, 1,8–2,3 GPa – węglowe).

Stale ferrytyczne, martenzytyczne i austenityczne należy poddać azotowaniu w celu zwiększenia twardości, odporności na zużycie i odporności erozyjnej. Stale te po azotowaniu są najczęściej stosowane w budowie maszyn energetycznych.

Stal o wysokiej zawartości chromu przed azotowaniem należy poddać specjalnej obróbce w celu usunięcia warstwy tlenku, która przeszkadza procesowi nasycenia azotem. Proces ten prowadzi się przez trawienie kwasem za pomocą oczyszczenia piaskoskostrumieniowego lub podczas azotowania stali.

Stale z siecią krystaliczną RSC (γ -faza) azotują się gorzej niż stale z siecią ROC (α -faza). Im wyższy stopień stopowania stali tym trudniejszy jest proces azotowania.

Dla otrzymania warstwy odpornej na ścieranie stale ferrytyczne, austenityczne, wysokochromowane azotuje się w temperaturze 560–600°C.

Azotowanie zwiększa odporność na zużycie i zmniejsza współczynnik tarcia ferrytycznych i austenitycznych stali w pokojowych, jak i w podwyższonych temperaturach. Odporność korozyjna warstwy powierzchniowej stali nierdzewnych austenitycznych i ferrytycznych w wyniku azotowania pogarsza się w znacznym stopniu.

Przy nasyceniu większości stali austenitycznych, azotowanie pozwala na uzyskanie warstwy o grubości nie większej niż 0,12–0,15 mm. Azotowanie znacznie zmniejsza żaroodporność stali.

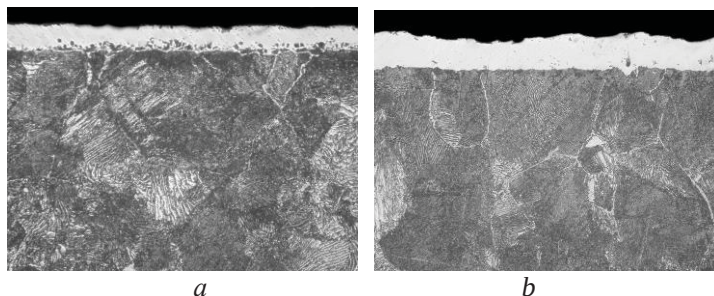
Perspektywicznym jest azotowanie w wysokiej temperaturze przy kontaktowym lub elektrołukowym ogrzewaniu. Podczas ogrzewania elektrycznego dysocjacja amoniaku występuje tylko na powierzchni próbki ogrzewanej i wysoki potencjał azotowy atmosfery zostaje zachowany nawet przy 800–850°C. Twardość warstwy azotowanej przy ogrzewaniu kontaktowym jest wyższa niż przy nagrzewaniu w piecu.

Nawęglanie (karbidyzacja). Wśród znanych metod nanoszenia powłok węglkowych najbardziej rozpowszechniona została metoda, która pozwala uzyskać pokrycie w zamkniętej przestrzeni reakcyjnej w warunkach niskiego ciśnienia fazy gazowej przy użyciu, jako składników wejściowych, proszków metali przejściowych i czterochloru węgla.

Istota tej metody polega na interakcji (przy zmniejszonym ciśnieniu w temperaturze około 1000°C) proszków węglotwórczych pierwiastków z chlorem, który jest wytworzony w procesie dysocjacji tetrachloru węgla, wprowadzanego do przestrzeni reakcyjnej. Utworzone chlorki składników węglotwórczych dostarczają ich aktywne atomy do obrabianej powierzchni. Adsorbujące atomy składników węglotwórczych nadal dyfundują głębiej i oddziałują z atomami węgla materiału, wytwarzając odpowiednie fazy węglika.

Powłoki, które tworzą się na powierzchni żelaza i stali w zakresie temperatur od 900–1100°C, w czasie 2–6 godzin przy zastosowaniu węglika tytanu składają się z faz typu $\text{TiC}_i\text{Fe}_j\text{Ti}$, węglika cyrkonu – ZrC , węglików wanadu – VC i V_2C , węglików niobu – NbC i Nb_2C , węglików chromu – Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 i γ -fazy. Typowe mikrostruktury stali z powłoką na bazie węglików tytanu i wanadu pokazano na rysunku 6.2. Powłoki metalograficzne ujawniają się w postaci

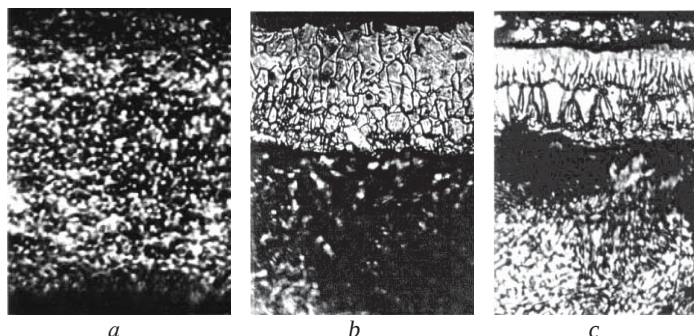
jasnego paska równoległego do kierunku dyfuzji, który nie trawi się w 3% roztworze kwasu azotowego w etanolu.



Rys. 6.2. Mikrostruktury powłok dyfuzyjnych na bazie węglików tytanu (a) i wanadu (b), x200

Niezależnie od rodzaju zastosowanej powłoki i gatunku stali, bezpośrednio pod powłoką węglikową tworzy się cienka strefa przejściowa w postaci ciemnej wytrawionej warstwy umieszczonej równoległe do kierunku dyfuzji. Mikrotwardość strefy przejściowej za granicą rozdziału dla powłoki na bazie węglika tytanu, wanadu i chromu, wynosi odpowiednio 4800–5500, 5500–7500, 2900–3700 MPa. Ze względu na małą grubość strefy przejściowej, w powłokach na bazie węglika krzemu i niobu, nie można ustalić jej mikrotwardości. Rozmieszczenie faz w powłokach i ich strukturę ziarnistą można określić trawieniem warstw dyfuzyjnych roztworem Murakami (Rys. 6.3).

Metalizacja dyfuzyjna stali to rodzaj obróbki cieplno-chemicznej. Jest to proces nasycenia dyfuzyjnego powierzchni metalu lub stopu ze środowiska wzbogaconego określonym składnikiem chemicznym. W praktyce najczęściej stosuje się procesy metalizacji dyfuzyjnej jak aluminowanie (nasycenie powierzchni metalu aluminium), chromowanie (chromem) i borowanie (borem). Aluminowanie stosowane jest w celu zwiększenia żaroodporności i odporności na ścieranie korozyjne elementów maszyn.



Rys. 6.3. Powłoki dyfuzyjne na bazie węglików tytanu (a), wanadu (b), chromu (c), trawienie odczynnikami Murakami, x1500

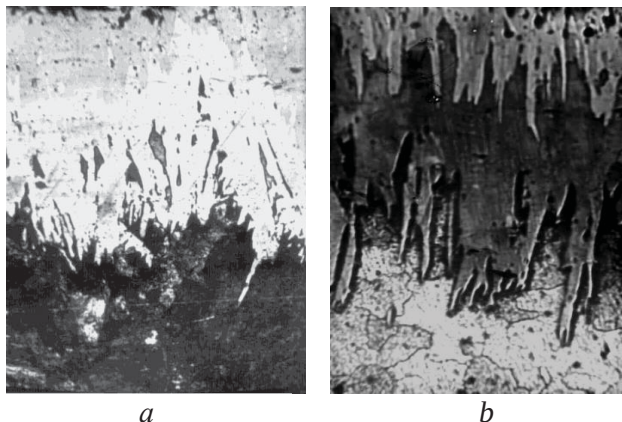
Chromowanie przeprowadza się w celu zwiększenia twardości i trwałości oraz nadania warstwie powierzchniowej właściwości kwasoodpornych, antykorozyjnych i żaroodpornych. Borowanie zapewnia bardzo wysoką twardość powierzchni, odporność na zużycie, poprawia odporność na korozję i odporność na temperaturę. Wszystkie rodzaje metalizacji dyfuzyjnej w porównaniu do znanych metod obróbki cieplno-chemicznej – nawęglania, azotowania, cyjankowania, sprzyjają powstawaniu cienkiej utwardzonej warstwy powierzchniowej metalu. Jest to spowodowane faktem, że węgiel i azot formują z żelazem roztwory stałe międzywęzłowe. Procesy dyfuzyjne tych dwóch składników zachodzą szybciej niż na przykład w aluminium, chromie, borze i innych składnikach, które tworzą z żelazem roztwory stałe różnowęzłowe. Atomy międzywęzłowe dyfundują mniej intensywnie. Dla takich samych warunków temperaturowych i czasu, grubość chromowanych, aluminiowanych i borowanych warstw otrzymanych w procesie metalizacji dyfuzyjnej jest od kilkudziesięciu do kilkuset razy mniejsza niż po nawęglaniu, azotowaniu i cyjankowaniu. Najbardziej odpowiednie do poprawy odporności na ścieranie (zwłaszcza w zakresie działania środowisk abrazyjnych) można uznać powłoki dyfuzyjne na bazie węglików, borków i azotków. Nasycenie dyfuzyjne stali w celu otrzymania powłok na bazie borków żelaza i węglików chromu prowadzi się metodą kontaktową gazową w pojemnikach nieuszczelnionych z wykorzystaniem mieszanek proszkowych o różnym składzie. Istnieją również inne sposoby (elektrolityczne, ciekłe i próżniowe borowanie oraz chromowanie dyfuzyjne), w tym zarówno nasycenie z fazy stałej i nasycenia z fazy parowej, ciekłej i gazowej.

Borowanie. Proces ten polega na nasyceniu powierzchni stali borem, obecność którego w zależności od warunków nasycenia powoduje wytwarzanie warstwy borków z bardzo różną strukturą, która może być podzielona na cztery podstawowe typy:

1. Nasycenie żelaza i stali w środowiskach aktywnych nasyconych (przy topnieniu boru i węgliku boru podczas elektrolizy i borowania gazowego). Ta warstwa składa się głównie z borków FeB (16,23% B) i Fe₂B (8,83% B), przy czym FeB tworzy się na powierzchni, a Fe₂B pod warstwą FeB.
2. Borowanie w pobliżu linii solidus z formowaniem w strukturze warstwy eutektycznej borowanej. Struktura eutektyki silnie zależy od temperatury nasycenia. Borki w tej warstwie rozmieszczone są równomiernie w plastycznej osnowie.
3. Krótkotrwałe borowanie w pobliżu linii solidusu w specjalnej mieszaninie z wykorzystaniem ogrzewania indukcyjnego. Struktura i skład fazowy warstwy są specyficzne (z uwagi na szczególne warunki dyfuzji boru).
4. Nasycenie w mało aktywnych środowiskach nasycających (proszki feroboralu, feroboru, boru amorficznego). Warstwa składa się głównie

ze złożonego stałego roztworu α (rozpuszczonych pierwiastków boru, glinu i krzemu w żelazie). Na powierzchni warstwy i na granicy z metalem bazowym przy wystarczającym czasie nasycenia formują się jasne wtrącenia o wysokiej twardości.

Struktura warstw borowanych zasadniczo zależy od składu środowiska nasycającego. W przypadku nasycenia żelaza i stali z proszku B_4C i amorficznego boru w temperaturze 950–1000°C, powstają warstwy borków o charakterystycznej strukturze igłowej (Rys. 6.4). Składają się one z borków FeB i Fe_2B z mikrotwardością odpowiednio 19200–20600 i 13500–14200 MPa.

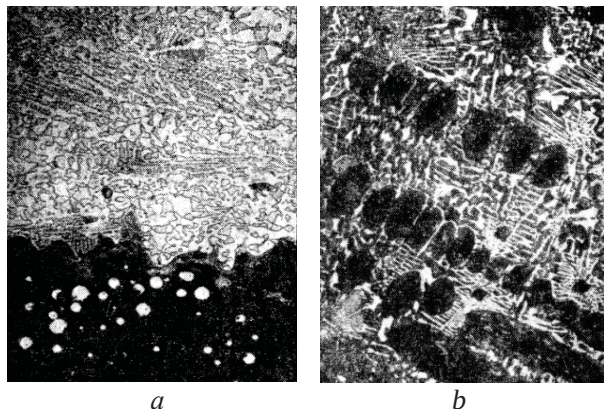


Rys. 6.4. Mikrostruktura dwufazowej warstwy borowanej (a, b) na stali C45 (nasycenie z proszku B_4C w temperaturze 1000 °C przez 3 godziny), x300

Przy wyższej temperaturze nasycenia stali (1100 i 1200°C) w strukturze warstwy formuje się eutektyka, której struktura zasadniczo zależy od temperatury nasycania (Rys. 6.5). W temperaturze 1100°C eutektyka składa się z twardych drobnych wtrąceń borków i węgloborków, oddzielonych miękkim składnikiem w postaci zaokrąglonych jasnych wtrąceń na jasnym tle (Rys. 6.5a). Twardość takiej warstwy wynosi 8000–9000 MPa.

W temperaturze 1200°C występują obszary eutektyki o wyraźnej strukturze dendrytycznej kryształów oddzielone zaokrąglonymi ciemnymi plamami perlitu o twardości 3000–3500 MPa. Twardość eutektycznych obszarów zmniejsza się do 7500 MPa (Rys. 6.5b).

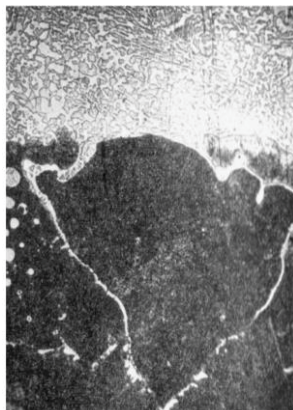
W przypadku nasycenia stali z proszków o małej aktywności środowiska nasycającego (ferroboru i ferroboralu) warstwy dyfuzyjne bardzo różnią się od rozpatrywanych. Powstaje warstwa dyfuzyjna, która słabo trawi się i ma małą twardość. Podstawą jej jest roztwór stały boru w żelazie α .



Rys. 6.5. Zmiana struktury eutektyki warstwy borowej w zależności od temperatury nasycenia (podłoże – stal C45, czas trwania procesu – 8 godzin): a – temperatura 1100°C, b – temperatura 1200°C, x200

W wysokich temperaturach nasycania, pod warstwą dyfuzyjną powstają zaokrąglone wtrącenia cementytu o twardości około 8500 MPa, które są utworzone w wyniku przedostawania się węgla z powierzchni. W wysokich temperaturach nasycania może dominować dyfuzja boru po granicach ziaren (Rys. 6.6).

Chromowanie. Chromowanie dyfuzyjne jest jednym z zaawansowanych procesów technologicznych obróbki cieplno-chemicznej, który pozwala uzyskać materiał o specjalnych właściwościach fizyko-mechanicznych, a jednocześnie obniżyć koszt drogiej i trudnoobrabialnych gatunków stali dzięki zastosowaniu bardziej ekonomicznych stali węglowych.

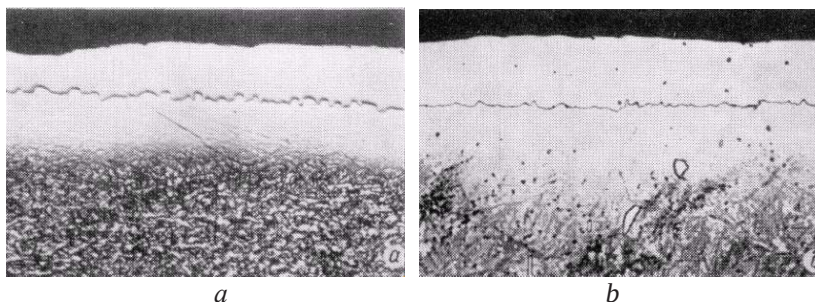


Rys. 6.6. Dyfuzja boru wzdłuż granic ziaren stali C45, x200

Chromowanie dyfuzyjne przeprowadza się czterema następującymi metodami: z fazy stałej, parowej, gazowej i ciekłej. Odmianą sposobu paro-

fazowego jest bezdotykowe chromowanie w próżni (próżniowe termo-dyfuzyjne chromowanie). Jako metalizator w tym przypadku stosuje się żelazochrom (lub chrom), przechodzący w wysokiej temperaturze w fazę sublimacyjną.

Struktury stali X3CrWV2–8–1 i 5CrNiB4–4–1000 po chromowaniu w próżni przedstawiono na rysunku 6.7. Analiza metalograficzna warstwy chromowanej pokazała strukturę, która nie jest trawiona do głębokości 15 mikronów. Poza strefą warstwy węgla Cr_{23}C_6 i Cr_7C_3 znajduje się obszar, który nie jest trawiony wskutek wyższej niż w osnowie zawartości chromu. Mikrotwardość warstwy wynosi 15 000 MPa lub więcej. Zawartość chromu na powierzchni – 70%.



Rys. 6.7. Mikrostruktury stali chromowanych (x500): a – stal X3CrWV2–8–1, b – stal 5CrNiB4–4–1000

Na skład fazowy i grubość powłoki chromowanej znacząco wpływają składniki stopowe w stali. Wzrost grubości warstwy dyfuzyjnej w stalach stopowanych Ti, V, Nb, Mn spowodowany jest dyfuzją chromu w stopie pozbawionym węgla. Jednak stopowanie stali Ti, Ni, Nb (te składniki zawężają γ -obszar) umożliwia dominację dyfuzji chromu w fazie α , ponieważ prędkość jej przepływu jest większa niż w γ – fazie.

6.2. Elektrolityczne powłoki kompozytowe

Tradycyjne metody obróbki powierzchniowej nie spełniają współczesnych wymagań dotyczących materiałów stosowanych w warunkach obciążeń dynamicznych, działania środowisk agresywnych i ściernych. Skutecznym wyjściem z tej sytuacji jest tworzenie na powierzchni wyrobów z materiałów konstrukcyjnych warstw odpornych na ścieranie o strukturze heterogenicznej i szkieletowej matrycy.

Powłoki elektrolityczne kompozytowe (PEK) to mechaniczna mieszanina metalowej matrycy i wypełniacza proszkowego. Podstawowym sposobem wytwarzania powłok kompozytowych jest wprowadzenie w osad galwanicznych cząstek proszku (drugiej fazy) lub proszków różnych faz jednocześnie. W każdym przypadku, skład i struktura powłok zależy od parametrów

technicznych: katodowej gęstości prądu, składu i temperatury elektrolitu, liczby, rozmiaru i rodzaju zdyspergowanych cząstek w elektrolicie.

Najkorzystniejsze warunki dla otrzymania PEK o określonym składzie chemicznym mogą być utworzone przez współosadzanie cząstek metalowych z elektrolitem, w którym wolne cząstki sedymentują na powierzchnię katody umieszczonej poziomo.

W Instytucie Nauki o Materiałach im. I. Francewicza NAN Ukrainy opracowano urządzenie do nakładania PEK na powierzchnie poziome za pomocą impulsowego mieszania elektrolitu. Po włączeniu prądu na powierzchni katody umieszczonej poziomo występuje współosadzanie elektrolityczne metalu lub stopu z roztworu z jednoczesnym przenikaniem cząstek wypełniacza, które przemieszczają się do powierzchni katody z objętości elektrolitu poprzez naturalną sedymentację w polu grawitacyjnym. Metaliczny osad uwalnia się w sposób ciągły podczas procesu elektrolizy. W celu zapewnienia stałego dostarczania cząstek z objętości elektrolitu niezbędne jest utrzymanie ich w stanie zawieszonym, co jest możliwe tylko przez intensywne mieszanie elektrolitu.

Otrzymane powłoki przy względnie małej objętości wtrąconych cząstek (do 30%) są prawie bezporowate i dobrze połączone z podłożem. Jednak przy pewnych warunkach współosadzania osady zawierające cząstki elektroprzewodzące TiC i TiB₂ tworzą porowaty szkielet w nikłowej matrycy (Rys. 6.8).



Rys. 6.8. Mikrostruktura kompozycyjnego tytanu elektrolitycznego o ziarnistości 40 μm , x200

We wszystkich przypadkach współosadzania PEK prędkość wzrostu grubości powłoki znacznie przekracza prędkość osadzania powłok z elektrolitów nie zawierających żadnych wtrąceń.

Obecność elektrolitycznej warstwy na powierzchni metalu lub stopu często pozwala przeprowadzać obróbkę cieplno-chemiczną materiałów, na których tworzenie powłok dyfuzyjnych niezależnie od metody jest praktycznie niemożliwe. Powłoki ochronne w takim przypadku powinny być utworzone

w granicach warstwy osadzonej elektrolitycznie. Możliwe jest współdziałanie pomiędzy dodatkową warstwą, materiałem osnowy i środowiskiem zewnętrznym. Może to mieć istotny wpływ na strukturę, skład i właściwości otrzymywanych powłok.

6.3. Powłoki uzyskane przez napawanie

Napawanie jest szeroko stosowane w celu zwiększenia trwałości lub przywrócenia żywotności elementów maszyn, których wymiary zostały poddane pewnym zmianom w procesie eksploatacji. Metoda ta pozwala zastąpić w elemencie roboczym stal wysokostopową zwykłą stalą węglową lub niskostopową.

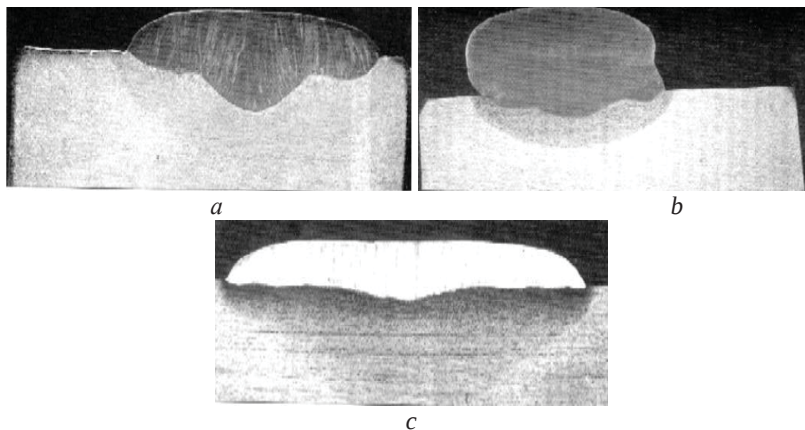
Podczas napawania dochodzi do stopienia nanoszonego materiału z jednoczesnym nadtopieniem podłoża w wyniku czego warstwa robocza stapia się z metalem podłoża, zapewniając ich silne połączenie. Najmniejsza grubość napawanej warstwy może wynosić około 0,25 mm, a największa – technologicznie nieograniczona. Do napawania należy używać drutu stalowego topliwego (węglowy, stopowy i wysokostopowy), elektrod metalowych i proszkowych. Napawanie jest wykonywane różnymi sposobami, najczęściej stosowane są różne rodzaje spawania elektrołukowego.

Jakość osadzonej warstwy określa się grupą właściwości mechanicznych i specjalnych, które są zwykle strukturalnie-wrażliwymi parametrami. Dlatego opracowując technologiczne procesy napawania, ważnym jest, aby przewidzieć przemianę fazową materiałów konstrukcyjnych biorąc pod uwagę wpływ termicznych źródeł energii. Osiąga się to przez dostosowanie parametrów procesu napawania w celu wytworzenia powłoki o pożądanych właściwościach eksploatacyjnych bez widocznych defektów lub obszarów „defektoniebezpiecznych”. Analiza strukturalna nanoszonych powłok wymaga specjalnych urządzeń, w przeciwieństwie do tradycyjnych metod badań struktury i własności. Spowodowane jest to transformacją powłok podczas spawania w warunkach nierównowagowych i znacznie wyższą niż podczas obróbki cieplnej temperaturą nagrzewania.

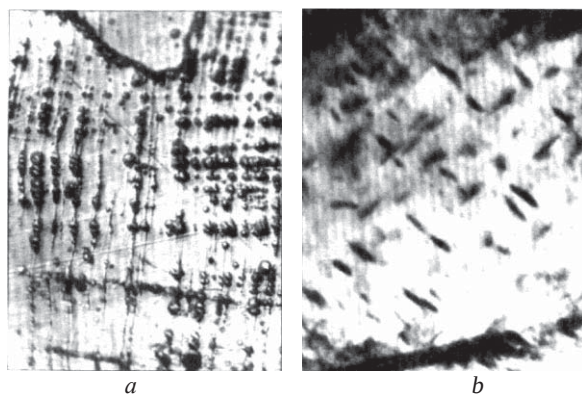
W celu zbadania struktury napoiny i jej strefy przejściowej z materiałem podłoża stosuje się mikro- i makroanalizę. Makroanaliza nie pozwala badać szczegółowo struktury i zwykle jest to wstępny etap badań, podczas których można wybrać rodzaje próbek, które wymagają badań mikroskopowych. Za pomocą makroanalizy napawanych warstw można zidentyfikować wady spawalnicze, takie jak pęknięcia, pory, wtrącenia niemetaliczne, brak przenikania pierwiastków, brak rozwarstwienia. Przykład makrostruktury metalu natopionego przedstawiono na rysunku 6.9.

Do mikroanalizy wykorzystywane są mikroskopy optyczne, elektroniczne prześwietlające i rastrowe. Badania mikrostrukturalne charakteru rozkładu cząstek fazy w metalu napawanym 18CrMoVSi6–1–1–1 na mikropoziomie daje

możliwość ujawnienia tylko węglików, międzymetalicznych związków o wymiarach około 0,1 mikronów, rozdzielone przede wszystkim wzdłuż granic dendrytów (Rys. 6.10 a) i na submikropoziomie cząstek węglików o rozmiarze 0,1 μm . Rozmieszczone one są w objętości martenzytycznej kryształu (Rys. 6.11 b).

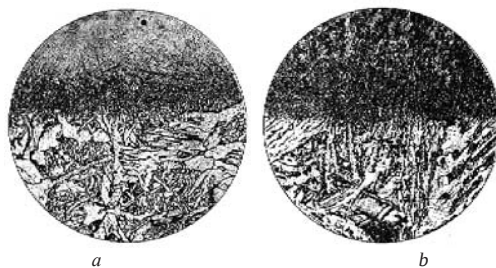


Rys. 6.9. Struktura napawanych walców drutem (a, b) i elektrodą taśmową (c), a, c – napawanie jednowarstwowe, b – dwuwarstwowe, x 20



Rys. 6.10. Cząstki drugiej fazy w metalu napawanym 18CrMoVSi6–1–1–1 (GMC): a) x200, b) x52000

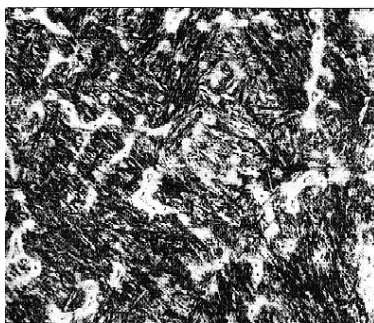
W procesie napawania stali C30 drutem 40CrMnSi12–8–4 (Rys. 6.11 a) występuje dyfuzja węgla z metalu napawanego do podłoża. Jednakże, ze względu na intensywne mieszanie, długotrwałe wytrzymanie i spowolnienie chłodzenia, w porównaniu z natapianiem elektrodą taśmową (Rys. 6.11 b), w metodzie napawania drutem, powstaje grubsza struktura w strefie wpływu ciepła i sąsiedniego obszaru natapiania (Rys. 6.11 a).



Rys. 6.11. Strefy stopienia stali C30 przy napawaniu drutem 40CrMnSi12–8–4 (a) i elektrodą taśmową (b), x160

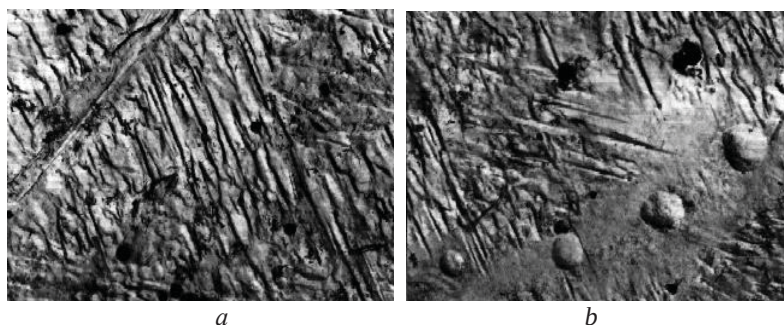
Specyfika technologiczna napawania elektrodą taśmową pozwala uzyskać wielowarstwowe materiały kompozytowe (na przykład poprzez natapianie stali odpornej na korozję X12CrNiTi18–10–1 na stal 9CrV4–10). Jednak możliwe jest pojawienie się uszkodzeń struktury w postaci konkretnych występów w wyniku przenikania metalu bazowego w napawany. Wynika to z termofizycznych warunków topienia stali węglowych i krystalizacji kąpielii spawalniczej.

Jeśli napawanie nastąpi przy szybkości chłodzenia przekraczającej krytyczną, może się utworzyć struktura martenzytyczna w natopionej warstwie. Jest to typowe dla stopowych metali i metali o wysokiej zawartości węgla. Wytworzony grubokokrystaliczny martenzyt ma wysokie wartości twardości, małą wartość plastyczności i lepkości. Jego powstawaniu towarzyszy występowanie wysokich naprężeń drugiego rodzaju. Dodatkowo elementy stopowe zwiększające stabilność austenitu zmniejszają również punkt przemiany martenzytycznej M_p . Konsekwencją tego jest obecność znacznej ilości austenitu szczątkowego w strukturze napawanego metalu, która może występować w postaci warstw pomiędzy pasmami martenzytycznymi (Rys. 6.12). Austenit w tych dwufazowych napoinach jest bardziej plastycznym i lepkiem składnikiem konstrukcyjnym.



Rys. 6.12. Struktura metalu natopionego X25CrVMoS15–1–1–1 (martenzyt + austenit), x500

Z obniżeniem krytycznej prędkości chłodzenia w procesie napawania w warstwie napawanej realizuje się przemiana bainityczna lub eutektoidalna. Utworzone struktury (bainit, troostyt, sorbit) mają budowę iglastą i są identyfikowane przez wartości twardości. Strukturę natopionego metalu badano przy użyciu mikroskopii elektronowej. Wybrane przykłady takich badań przedstawiono na Rys. 6.13.



Rys. 6.13. Mikrostruktura natopionego metalu (x3000): a) X18CrMnMoVSi6–1–1–1–1 – płytki martenzytyczne, b) X18CrMnMoVSi6–1–1–1–1 struktura dwufazowa (martenzyt + austenit)

6.4 Powłoki otrzymane przy użyciu skoncentrowanych źródeł energii

Jednym z kierunków wzmocnienia powierzchni roboczych materiałów metalowych jest naniesienie powłok z użyciem skoncentrowanych źródeł energii. Jako materiał proszkowy tworzący powłokę najbardziej obiecujące są stopy eutektyczne, ponieważ mają one małą temperaturę topnienia (1200°C), i ze zwiększeniem szybkości chłodzenia powyżej 104°C/s może znacząco zmieniać się ich struktura. Osobliwością eutektycznej reakcji jest powstawanie podczas krystalizacji cienkich, bardzo rozgałęzionych kryształów faz, które tworzą wzmacniającą ośnowę metaliczną. Struktura ta w przeciwieństwie do utwardzanych dyspersyjnie materiałów, daje możliwość łączyć w stopach różne właściwości wejściowych składników w celu zapewnienia wysokiej żaroodporności, zmieniać kształt i rozmiary wtrąceń, stosunek właściwości mechanicznych podłoża oraz faz wzmacniających, czyli znacząco wpływać na właściwości fizyko-mechaniczne materiału.

Struktura eutektyczna tworzy się w procesie krystalizacji z ciekłego stanu. Wskutek tego do otrzymania eutektycznych powłok lepiej stosować metody, zgodnie z którymi materiał przechodzi przez fazę ciekłą, w tym natapianie prądami o wysokiej częstotliwości, laserem, plazmą.

Na powłoki można stosować proszki stopów układów eutektycznych X12CrNiTi18–9–1 – TiB (stopy TN), X12CrNiTi18–9–1 – TiB₂–CrB₂ (XTH), X12CrNiTi18–9–1 – TiB₂–VC (BTN) i na osnowie układu Fe–Mn–C–B, stopowanych określonymi pierwiastkami lub z dodatkiem związków chemicznych. Matryca metalowa stopów odpowiada stali X12CrNiTi18–9–1 a wzmacniającymi składnikami są związki diborku tytanu i chromu oraz monokarbide wanadu.

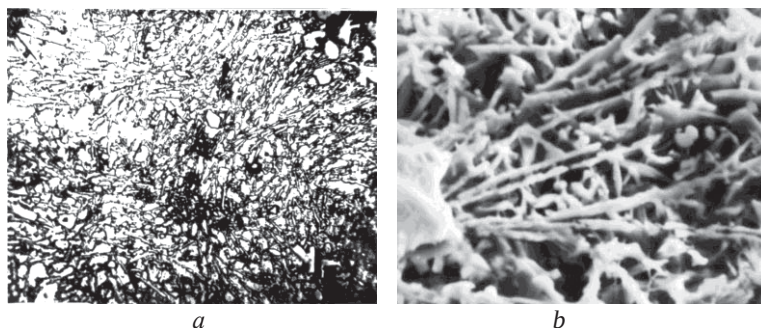
6.4.1. Napawanie

Powłoki są nanoszone poprzez stapianie proszków eutektycznych w procesie nagrzewania prądami wysokiej częstotliwości (PWCz), napawaniem plazmowym i laserowym.

Napawanie prądami wysokiej częstotliwości. Ze wszystkich procesów najbardziej efektywnym jest napawanie powierzchni wewnętrznych (bimetalizacja) stosując nagrzewanie prądami wysokiej częstotliwości, które wyróżnia się wyraźnym regulowaniem parametrów technologicznych, oszczędnością, wysoką kulturą produkcji, możliwością zautomatyzowania procesu i stabilnością napawania.

Mieszanina proszku topi się bezpośrednio wewnątrz obracającego wyrobu. Stwarza to dobre warunki dla przebiegu całego procesu napawania (ogrzewanie produktu, topnienie mieszaniny proszkowej, nasycenie wzmocnionej warstwy metalu, krystalizacja fazy ciekłej) i zapewnione jest silne łączenie powłoki eutektycznej (EP) z metalem podstawowym. Proces nanoszenia powłok na wewnętrzne powierzchnie obrotowych elementów przy użyciu nagrzewania prądami wysokiej częstotliwości zachodzi w następujący sposób. W zamkniętym od góry otworze tulei umieszcza się mieszaninę proszku. Elementom zapewnia się ruch obrotowy z pewną prędkością kątową. Za pomocą induktora, element jest podgrzewany, a po stopieniu mieszaniny proszkowej jest chłodzony.

Struktura otrzymanych powłok jest taka sama jak stopów otrzymanych w elektrołukowym piecu na podłożu miedzianym z szybkością chłodzenia około 400°C/s (Rys. 6.14). Grubość kryształów diborku tytanu jest nieznacznie mniejsza i z powodu intensywnego mieszania składników w stanie ciekłym w induktorze PWCz w pokryciu występuje regularny rozkład fazy metalicznej i borków (Rys. 6.14 a).



Rys. 6.14. Mikrostruktury powłoki eutektycznej TN: a) x312, b) x2700

Napawania plazmowe. Główne zalety napawania plazmowego to szeroki zakres regulacji parametrów gazodynamicznych i cieplnych oraz możliwość regulowania procesu. Z badań szczątkowych odkształceń i naprężeń jest znane, że w celu zmniejszenia prawdopodobieństwa tworzenia się pęknięć na gorąco i na zimno w materiale zaleca się użycie materiału dodatkowego w postaci proszku.

Napawanie jest przeprowadzone za pomocą instalacji natryskiwania plazmowego i spawania UMP-6 lub plazmotronu kompaktowego na urządzeniu mikroplazmowym MPU-4. Istotą napawania plazmowego jest lokalne topienie strumieniem plazmowym osnowy metali oraz oddziaływanie stopionego proszku z topionym podłożem i krystalizacja z utworzeniem warstwy napawanej.

Wyniki badań metalograficznych wykazały, że struktury otrzymanych powłok metodą plazmowego napawania oraz przy nagrzewaniu prądami wysokiej częstotliwości są różne (Rys. 6.14 i 6.15). To spowodowane jest tym, że występują różne moce źródeł energii ciepła i czas nanoszenia powłok. W przypadku napawania plazmowego krystalizacja i formowanie powłok występują zwykle w normalnych warunkach prędkości chłodzenia w powietrzu. Przy nagrzewaniu prądami wysokiej częstotliwości zwiększa się czas procesu napawania, który w przypadku odśrodkowej bimetalizacji tulei o średnicy 100 mm i długości 150 mm stanowi 6 minut.

Dyspersyjność eutektycznych powłok plazmowych jest wyższa od powłok uzyskanych przy nagrzewaniu prądami wysokiej częstotliwości. Wówczas dyspersja eutektycznych powłok ze stopów BTN jest wyższa niż TN i stopów XTN. Im większa jest zawartość składników stopowych w stopie eutektycznym tym więcej zanieczyszczeń w nim występuje i tym większa jest jego dyspersyjność (objętościowa część fazy wzmacniającej w VTN – 21,2%, TN – 20% XTN – 13%). Cechą charakterystyczną eutektyk jest to, że zwiększenie stopnia ich przechłodzenia powoduje powstawanie przeważnie płytkowych, a nie prętowo podobnych struktur. W ten sposób struktura obszarów eutektycznych jest mniej zależna od natury składników (metal – faza wzmacniająca) niż od składu stopów i warunków krystalizacji.

Napawanie laserowe. Najważniejsze właściwości, w tym odporność na zużycie, zapewnia napawanie laserowe poprzez uzyskanie struktur ultradyspersyjnych. Podczas topienia proszku, a następnie szybkiego chłodzenia utworzona jest struktura, charakterystyczna dla materiału kompozytowego. Na granicy osnowy i powłoki występują procesy dyfuzyjne, które zapewniają wysoką wytrzymałość łączenia napoiny do podłoża.

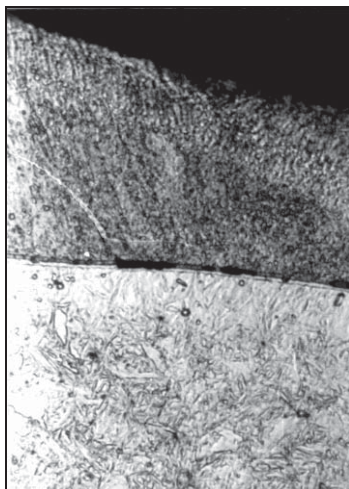
Powłokę o wysokiej adhezji, ograniczonej zawartości składników podłoża, zachowaniu maksymalnych właściwości wejściowych napawanego proszku i z wysokimi właściwościami eksploatacyjnymi można otrzymać poprzez minimalny czas trwania kontaktu osnowy i ciekłej fazy oraz wysokiej prędkości nagrzewania i chłodzenia. Przy takich parametrach materiał proszkowy nie przegrzewa się. Dlatego spośród proponowanych metod obróbki (nagrzewania prądami wysokiej częstotliwości, napawania plazmowego i laserowego) należy preferować napawanie laserowe. Materiał proszkowy nie przegrzewa się, choć zwiększa prawdopodobieństwo pęknięć i wzrost naprężeń szczątkowych w powłoce.

Optymalna temperatura topnienia materiałów proszkowych jest w przedziale pomiędzy liniami solidusu i likwidusu. Niedogrzewanie zmniejsza jakość stapiania cząstek proszku ze sobą i z podstawą. Przegrzanie z kolei prowadzi do znacznego pogrubienia struktury. W obu przypadkach obserwuje się spadek właściwości eksploatacyjnych.

Zalety napawania wysokoskoncentrowanymi źródłami ogrzewania polegają na tym, że ich użycie pozwala na otrzymanie pokryć o wysokiej jakości w niższych temperaturach.

Napawanie laserowe powłok odbywa się metodą gazowo-proszkową z wykorzystaniem CO₂, lasera "LATUS-31" i lasera "QWANT-16". Te typy laserów mają wysoką moc wyjściową, względnie wysoką sprawność i stabilność parametrów promieniowania. Wysoka moc źródła (107 W/cm²) zapewnia lokalność i krótki czas działania laserów na materiał. To zmniejsza również czas ich ogrzewania objętościowego i minimalizuje odkształcenia podłoża podczas napawania.

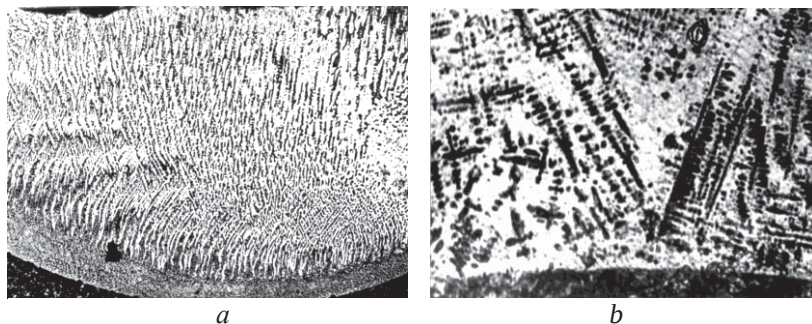
Struktury powłok, napawanych metodami plazmowymi i laserowymi znacznie się różnią (Rys. 6.15, 6.16). Wynika to z innej gęstości energii (moc źródła plazmy wynosi około 103 W/cm²). W przypadku napawania plazmowego powłoki krystalizują i formują się głównie przy szybkościach zwykłego chłodzenia na powietrzu. Szybkie nagrzewanie i topienie proszku w przypadku napawania laserowego zapewnia proces krystalizacji w warunkach szybkiego rozpraszania ciepła skierowanego w kierunku prawie zimnej osnowy.



Rys.6.15. Mikrostruktura powłoki eutektycznej napawanej plazmowo, x250

Analiza porównawcza powłok ze strukturami uzyskanymi przy użyciu napawania laserowego, plazmowego i nagrzewaniu prądami wysokiej częstotliwości wskazuje na wyższy stopień dyspersji struktur po obróbce laserowej. Rozdrobnienie nadmiarowych kryształów faz wzmacniających, jak również eutektyk, jest dużo wyższe niż w przypadku powłok plazmowych. W napawanych na stal X12CrNiTi18–9–1 powłokach obserwowane są strefy o wysokim trawieniu. Podobne są one do igieł martenzytu (Rys. 6.16 a) w eutektycznych lokalnych obszarach. Wynik ogólnej analizy metalograficznej wskazuje na obecność faz o dużych wymiarach: fazy wzmacniające lub austenityczne przy napawaniu rosną zorientowane do powierzchni napawanej (Rys. 6.16 b). Podczas napawania plazmowego zjawisko to nie jest obserwowane, co wynika z krystalizacji powłoki przy niższych prędkościach. Badanie metodą metalografii stereometrycznej nie wykazało porów w warstwie natopionej laserem.

W porównaniu z innymi metodami napawania twardość powłok laserowych jest największa, ze względu na wyższy stopień rozproszenia składników strukturalnych. Jednakże, w miejscach, w których występuje mała ilość faz wzmacniających (skład podeutektyczny), twardość plazmowych i laserowych powłok w przybliżeniu jest taka sama. Wynika to z wysokich prędkości chłodzenia powłok napawanych laserowo oraz tworzenia się przesyconego γ -roztworu i mniejszej ilości fazy eutektycznej borkowej w porównaniu do napawania plazmowego.



Rys. 6.16. Mikrostruktura powłok napawanych metodą laserową TN (a) i VTN (b), x156

6.4.2. Natryskiwanie plazmowe

Ten typ natryskiwania charakteryzuje się określonymi właściwościami, które mają wpływ na warunki krystalizacji i mogą znacznie zmieniać właściwości stopów. Krótkotrwałe ogrzewanie cząstek proszku (w ciągu milisekund) do stanu ciekłego przy kontakcie z plazmą, częściowe utlenianie, azotowanie, dekarbonizacja w wyniku wtrysku gazów z atmosfery, szybka krystalizacja na podłożu przewodzącym ciepło, prowadzą do zmian struktury, składu fazowego i chemicznego naniesionego materiału.

Prędkość krystalizacji układów eutektycznych w przypadku natryskiwania plazmowego (104–106°C/s) zmienia mechanizm krystalizacji stopów. Równocześnie tworzą się cienkie fazy konglomeracyjne o większej dyspersji niż odlane struktury kolonialne. Skład fazowy pozostaje taki sam, zmienia się jedynie mechanizm wzmocnienia. Przy tych szybkościach chłodzenia utworzone fazy i struktury zazwyczaj znajdują się w stanie metastabilnym nierównowagowym, co powinno sprzyjać ich strukturalnej samoorganizacji podczas tarcia.

Do nanoszenia powłok stosuje się proszki ze stopów eutektycznych trzech układów: TN, BTN i XTN. Oryginalne proszki zawierają dyspersyjne kryształy faz wzmacniających, a wielkość tych kryształów zależy od szybkości chłodzenia proszku w czasie jego wytwarzania, czyli od średnicy cząstek proszku (Tabela 6.1).

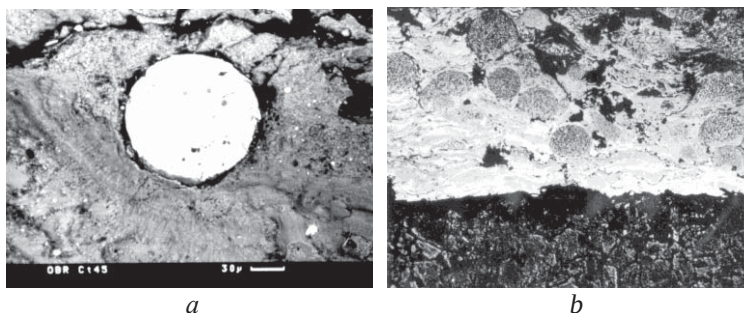
W natryskiwanych powłokach eutektycznych obserwowane są słabo wytrawione obszary, białe warstwy, nieroztopione lub częściowo stopione cząstki proszku i niewielka liczba porów (Rys. 6.17 a, b).

Główną objętość powłok stanowią białe, słabo wytrawione obszary (70–80%). Formowanie białych warstw w procesie natryskiwania spowodowane jest właściwościami stopów eutektycznych na bazie żelaza. Najczęściej pojawiają się one w wyniku szybkiej krystalizacji ciekłych kropelek na zimnym podłożu. Warstwy te mają dużą odporność chemiczną. Prawie nie współdziałają ze środkiem, który powoduje trawienie w procesie badań struktury stopu do

natryskiwania. Trudno jest zbadać strukturę białych warstw ze względu na dużą dyspersję składników fazowych. Ponieważ badane układy eutektyczne mają skłonność do tworzenia najdrobniejszych struktur przy tych szybkościach chłodzenia, wówczas mogą powstać obszary w stanie amorficznym.

Tabela 6.1. Zależność szybkości krystalizacji proszku eutektycznego XTN i wielkości eutektycznych kryształów od średnicy cząstek

Średnica cząstek proszku, μm	Grubość kryształu, μm	Szybkość krystalizacji V, $^{\circ}\text{C/s}$	Ig, v	Uwagi
–	3,5	20	1,3	Stop lity
240	2,0	$5 - 10^4$	4,7	–
150	1,2	$8 - 10^4$	4,9	–
58	0,3	$3 - 10^5$	5,48	–
35	–	$6 - 10^5$	5,78	Nie ma kryształów



Rys. 6.17. Mikrostruktura powłoki plazmowej VTN: a) przekrój poprzeczny, podłoże C80 (x500), b) ogólny widok powierzchni powłoki (podłoże stal C45)

Cechą charakterystyczną powłok natrykiwanych jest wyższa (w porównaniu do napawanych) mikrotwardość. Przyczyną tego może być realizacja (w powłokach plazmowych) mechanizmu dyspersyjnego wzmocnienia, w przeciwieństwie do przeważnie kompozytowego, charakterystycznego dla napawanych powłok eutektycznych. Wysoką mikrotwardość mają w szczególności białe warstwy. Ich mikrotwardość przy obciążeniu 0,98 N wynosi 12,7 GPa, podczas gdy nieroztopionych cząstek i obszarów o strukturze eutektycznej wynosi 8,7 GPa. Mikrotwardość według grubości powłoki zmienia się stopniowo od powłoki do podłoża.

Wyniki badań wskazują na małą wytrzymałość łączenia powłoki z podłożem (16–20 MPa). Taki poziom wytrzymałości adhezyjnej spowodowany jest dużym gradientem właściwości (od dość twardej powłoki do miękkiego podłoża),

a więc dużymi naprężeniami, a także charakterem połączenia natryskiwanej powłoki z podłożem.

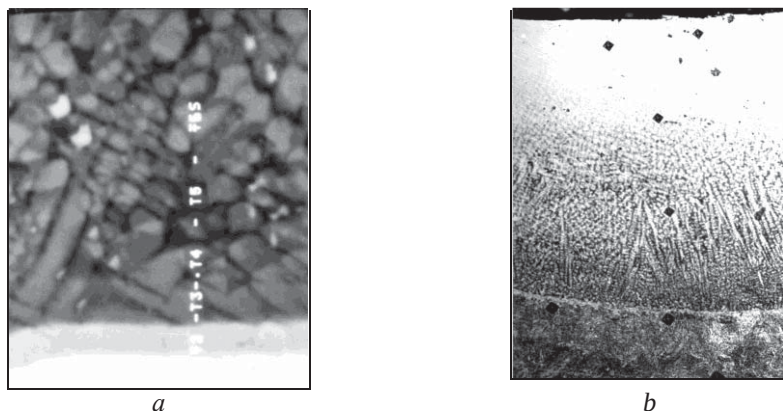
Nadtopienie powłok plazmowych za pomocą lasera. Istnieje wiele metod technologicznych mających na celu zwiększenie zarówno trwałości powierzchniowej, jak i objętościowej powłok natryskowych. Takimi sposobami są: topienie powierzchni, obróbka termiczna i cieplno-chemiczna, zastosowanie lutowania i tym podobne.

Biorąc pod uwagę wyniki badania EP osadzonej za pomocą napawania laserowego, badano wpływ topienia wiązką laserową i cykle termiczne na strukturę i właściwości powłok plazmowych. W tym przypadku dobrano rodzaj napromieniania tak, aby głębokość topienia była równa lub większa niż grubość nakładanej powłoki.

Mikrostrukturę powłok plazmowych na stalach C80 i X12CrNiTi18–9–1, stopioną wiązką laserową, pokazano na rysunku 6.18. Struktura powłok ma budowę kolumnowo-dendrytyczną. W porównaniu z pierwotną mikrostrukturą, metal pod działaniem skoncentrowanej energii promieniowania był w stanie ciekłym. Pod wpływem dużego gradientu temperatury i w rezultacie wysokiej szybkości krystalizacji główne osie dendrytów rosły równolegle do kierunku odprowadzania ciepła. W pobliżu samej powierzchni kierunek rozpraszania ciepła jest mniej wyraźny i skierowany równolegle do przesunięcia wiązki lasera na powierzchni. Orientacja dendrytów w strefie topienia może być określona kierunkiem odprowadzania ciepła.

Warunki technologiczne (moc promieniowania, prędkość przemieszczania wiązki laserowej) zostały dobrane w taki sposób aby zapewnić tworzenie struktury cienkodyferencjonowanej, która najkorzystniej wpływa na procesy tarcia i zużycia. W tym celu stopiona powłoka była wielokrotnie poddawana obróbce z większą prędkością przesuwania wiązki laserowej (ponad 1 m/min) i ciągłemu promieniowaniu laserowemu. Przetwarzana takim sposobem warstwa powłoki powierzchniowej nie ma struktury dendrytycznej. Jest ona słabo trawiona i ma podwyższoną twardość do 1,1–1,2 GPa (Rys. 6.18 b). Badania z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej wykazały, że warstwa ma strukturę mikrokrystaliczną.

Charakterystyczną cechą stopionych powłok jest zmniejszenie ich mikrotwardości w porównaniu z pierwotną mikrotwardością natryskowych powłok. Twardość od powłoki do osnowy zmienia się płynniej niż podczas natryskiwania. Najwyższą mikrotwardość ma stopiona powłoka plazmowa na podłożu stalowym C80 w porównaniu do powłok na stalach C45 i X12CrNiTi18–9–1. Powodem tego jest węgiel, który znajduje się w stali C80 (prawie 0,8%).



Rys. 6.18. Mikrostruktura stopionych powłok plazmowych układu BTN:
a) podłoże-stal X12CrNiTi18–9–1, x3030, b) podłoże-stal C80 (podwójna obróbka), x500

Ustalono fakty anormalnego przenoszenia masy węgla w fazie stałej na pewną odległość do 150–200 mikrometrów w czasie promieniowania 4 ms, ze względu na wysokie prędkości odkształceń występujących w strefie wpływu ciepła przy pulsacyjnym wpływie laserowym. Jednak napromieniowanie z wykorzystaniem lasera stali austenitycznej nie powoduje istotnych zmian w jego strukturze. Mikrotwardość strefy nagrzewania nie odróżnia się od twardości struktury wejściowej stali i wynosi 2.7 GPa. Stopione powłoki stają się prawie bezporowe (porowatość 0,5–1,0%). Zwiększa się siła adhezji do 400–450 MPa.

Termocyklowanie powłok plazmowych laserem. Termocykliczną obróbkę (TCO) powłoki przy ogrzewaniu wiązką lasera w zakresie temperatur od 600 do 1000°C przeprowadzono z wykorzystaniem lasera „LATUS–31”. Temperaturę górnej granicy cyklu wybrano na podstawie wcześniej zbudowanych układów równowagi fazowej (0,75 Tt). Temperatura ta nie powoduje zmiany morfologicznej w eutektycznych kryształach faz międzywęzłowych, ale może mieć istotny wpływ na rozpad metalowej osnowy matrycy, koagulację kryształów zdyspergowanych faz międzywęzłowych zawartych w białych warstwach, jak również na procesy dyfuzji w obszarze „powłoka-stal”. Liczba termocykli wybrana została ze względu na uzyskanie poziomów stanu strukturalnego bliskich do równowagowych. Tak więc, wybrane warunki temperatury i ilościowej TCO pozwalają wpływać na procesy dyfuzyjne na granicy powłoka-podłoże oraz stan strukturalny i równowagę termodynamiczną białych warstw.

W obu tych układach EP (BTN i XTN), po trzech cyklach termoo obróbki, zauważalny jest spadek granicy pomiędzy białymi warstwami i ich rozpad. W powłoce XTN po trzech cyklach TCO zwiększa się liczba szarych warstw w rezultacie zaniku częściowo rozłożonych białych warstw. W wyniku

zwiększania ilości termocykli do pięciu, występuje bardziej kompletny rozpad białych warstw z wydzieleniem zdyspergowanych cząstek faz międzywęzłowych. Mikrotwardość powłoki po takiej obróbce jest mniejsza niż natryskiwanej bez TCO ale większa niż stopionej laserem.

6.4.3. Powłoki dwuwarstwowe

Charakterystycznym warunkiem eksploatacji powłok w wysokich temperaturach, które pracują w warunkach zmian przenoszenia ciepła jest zwiększenie procesów dyfuzyjnych na granicy między powłoką a podłożem. Intensywność zachodzenia tych procesów w dużym stopniu decyduje o odporności powłoki na zużycie i skuteczność jej stosowania. Ponieważ intensyfikacja procesów dyfuzyjnych TCO przyczynia się do zwiększenia siły przyczepności powłoki do podłoża, a w przypadku jego trwałego oddziaływania prowadzi do degradacji pierwotnej struktury i składu fazowego. Przeprowadzono badania właściwości powłoki dwuwarstwowej z warstwą barierową osadzonej laserowym stopowaniem. Oprócz ograniczenia wzajemnej dyfuzji elementów między warstwą powłoki a podłożem, warstwa barierowa ma zmniejszać gradient właściwości oraz zwiększać adhezję.

Technologia formowania warstwy barierowej składała się z przygotowania powierzchni, nanoszenia warstwy powlekającej oraz topienia i cyklicznego nagrzewania za pomocą wiązki laserowej. Stopowaniu laserowemu poddano stale C80 i X12CrNiTi18–9–1 z mieszaniny proszków, zawierającej amorficzny bor lub mieszaninę amorficznego boru z węglikiem boru. Obróbkę laserową i cykliczne ogrzewanie w temperaturze $600 \leftrightarrow 1000^{\circ}\text{C}$ (temperatury obejmujące przejścia fazowe) wykonano z wykorzystaniem lasera „LATUS–31” o mocy 1,2 kW.

Badania wykazały, że stopowane warstwy na stalach mają strukturę typu eutektycznego na bazie Fe-B-C i składają się z dwóch stref: dolnej, która była skryształizowana w postaci struktury kolumnowej borków i górnej w postaci droбноziarnistej, które nie mogą być wykryte za pomocą zwykłego trawienia.

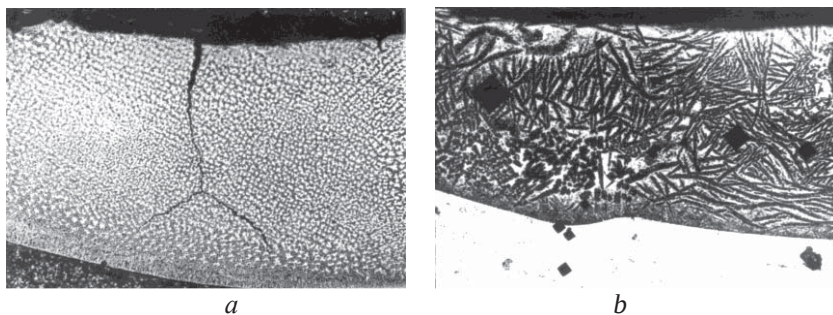
Analiza kinetyki formowania stopowanych warstw wskazuje, że grubość warstwy borku na stalach stopowych jest o 2–3 razy mniejsza niż grubość na stalach węglowych. Tak więc, struktura powłoki na stali X12CrNiTi18–9–1 składa się z borków FeB, Fe₂B, Cr₂B i strefy przejściowej – ze stałego roztworu boru w austenicie i węglkachchromu Cr₂₃C₆. Dane mikrodziurometryczne pokazują, że mikrotwardość stopowanych warstw stali C80 i X12CrNiTi18–9–1 wynosi odpowiednio 11 i 6,5 GPa.

Badanie wpływu TCO na strukturę, skład fazowy i chemiczny stopionej warstwy wykazało, że wraz ze wzrostem wielokrotności cykli termicznych zwiększa się grubość warstwy stopowanej i zmienia się zawartość pierwiastków chemicznych. W ten sposób, wraz ze wzrostem liczby cykli termicznych obserwowana jest redystrybucja składników stopowych, co wskazuje na

teoretyczną możliwość celowego sterowania za pomocą TCO składem chemicznym według grubości warstwy stopowanej.

Termocykliczna obróbka nieznacznie zwiększa mikrotwardość warstwy stopowanej, która wynosi na stali C80 14 GPa, a na stali X12CrNiTi18–9–1 9 GPa. Jest to spowodowane zmianami składu fazowego i dyspersji warstw stopowych. Tak więc, przy dodatkowym cyklu termicznym znika faza $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ i pojawia się borek Fe_2B .

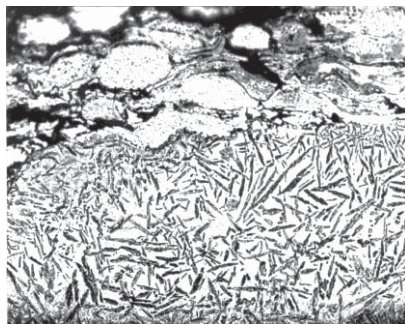
Dla stopowania laserowego i następnej TCO występuje charakterystyczna konkurencja pomiędzy dwoma procesami – akumulacją naprężeń (głównie cieplnych i naprężeń związanych ze zgniotem fazowym) i ich relaksacją – wskutek tego w powłokach powstają pęknięcia (Rys. 6.19 a.). Przy laserowym stopowaniu stali X12CrNiTi18–9–1 nie zaobserwowano powstania pęknięć (Rys. 6.19 b). Stal C80 jest bardziej podatna na pękanie. Tak więc prawdopodobieństwo ich powstania jest wyższe, przy stopowaniu w mieszaninie B + B_4C , ze względu na wzmacniający skład fazy, większą grubość oraz mikrotwardość warstwy.



Rys. 6.19. Morfologia mikrostruktury stopowych warstw mieszanką o składzie: amorficzny bor + B_4C : a) stal C80, x 200, b) stal X12CrNiTi18–9–1, x200

Strukturę dwuwarstwowej powłoki, składającej się z powłoki plazmowej XTN natryskiwanej na stal X12CrNiTi18–9–1 za pomocą wcześniej zastosowanego laserowego stopowania warstwą borkową pokazano na rysunku 6.20. Zostało doświadczalnie ustalone, że siła adhezji powłoki plazmowej z warstwą stopową wynosi 22–30 MPa, czyli jest wyższa niż w przypadku podłoża stalowego 16–22 MPa

Rentgenowska analiza spektralna próbek z dwuwarstwową powłoką poddaną 50-krotnemu TCO nie ujawniła wzajemnej dyfuzji pierwiastków powłoki eutektycznej z warstwą barierową. Obserwowana była tylko dyfuzja boru w powłokę plazmową i podłoże z warstwy barierowej oraz żelaza. Ograniczenie procesów przenoszenia masy w powłoce roboczej przyczyniło się do zachowania jej wysokich właściwości eksploatacyjnych.



Rys. 6.20. Mikrostruktura powłoki dwuwarstwowej na stali X12CrNiTi18-9-1 (stopowana warstwa borowana i powłoka plazmowa XTN), x156

6.4.4. Powłoki otrzymane obróbką elektroiskrową

Stopowanie metodą elektroiskrową jest jedną z nowoczesnych i obiecujących metod otrzymywania powłok eutektycznych. Konieczność stosowania wyjaśnia potrzeba zwiększenia niezawodności i trwałości maszyn i urządzeń oraz ekonomiczne wykorzystanie materiałów.

Proces stopowania elektroiskrowego (SEI) opiera się na zastosowaniu impulsowego działania wyładowań elektrycznych, przechodzących pomiędzy elektrodami, w wyniku czego obserwowana jest ukierunkowana erozja materiału, a przede wszystkim anody.

W zależności od składu przestrzeni międzyelektrodowej obserwuje się różne zjawiska. Efektywność procesu SEI jest tym wyższa im bardziej zniszczony jest materiał anody oraz mniej katody i określa się względną trwałością erozyjną materiałów.

W praktyce stopowanie elektroiskrowe można przeprowadzić za pomocą specjalnego urządzenia. Szerokie zastosowanie zyskały urządzenia typu „Elitron” i „EFI”.

Technologia SEI jest szeroko stosowana w przemyśle w szczególności w celu podwyższenia odporności na ścieranie nowych i przywrócenia wymiarów zużytych elementów maszyn. Wzmocnienia narzędzi tnących i skrawających, powierzchni roboczych stempli i innych urządzeń technologicznych, które pracują w warunkach intensywnego zużycia, dużych obciążeń zmęczeniowych i cyklicznych.

Główne zalety tej techniki polegają na możliwości przenoszenia na powierzchnię metali i stopów: różnorodnych materiałów elektroprowadzących, wysokiej wytrzymałości adhezyjnej wzmocnionej warstwy z podłożem (to znaczy wysoką trwałość szepiania stopowanej warstwy z materiałem podłoża), lokalnym naniesieniu powłok bez znacznej deformacji elementów, unikając przy tym konieczności podgrzewania całkowitej objętości elementów.

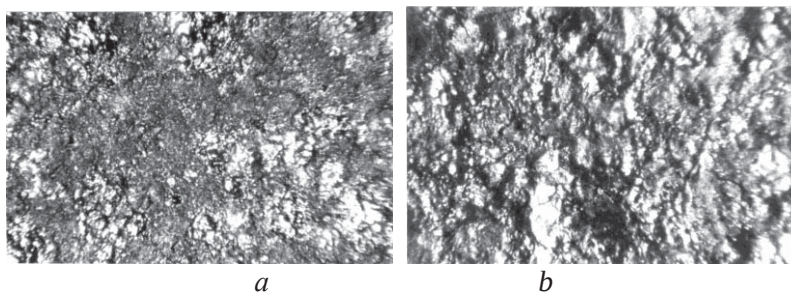
Podwyższenie charakterystyk powłok elektroimpulsowych może nastąpić poprzez zmianę składu materiału anody. Oznacza to, że materiał elektrody roboczej jest wybrany w zależności od przeznaczenia powłoki elektroiskrowej. Na przykład, dla zwiększenia odporności na ścieranie narzędzi tnących (stempli) pożądane jest stosowanie stopów stałych na bazie węgliku wolframu (typu TK i WK) lub stopów bez wolframu na bazie Fe, Ti, Zr, V, Cr, Mo i ich węglików.

Stwierdzono, że wzrost wszystkich powyższych cech przy SEI realizowany jest ze względu na zmianę właściwości kompozycji podłoże-pokrycie w porównaniu z właściwościami samej osnowy.

Technologia stopowania elektroiskrowego (SEI) obejmuje następujące podstawowe operacje: wybór materiału elektrody dla konkretnych produktów SEI, wybór rodzaju SEI, proces stopowania i długość obróbki.

W procesie SEI w warstwach powierzchniowych katody (elementów) występują złożone zjawiska fizyko-chemiczne. Temperatura ogrzewania mikropowierzchni przewyższa temperaturę wrzenia materiału, a ciśnienie fali uderzeniowej od wyładowania elektrycznego osiąga wartość 7–105 kg/mm². Zmienia się również skład fazowy warstwy powierzchniowej katody w wyniku przeniesienia do niego materiału anodowego. Oznacza to, że zmiany strukturalne w warstwach powierzchniowych katody następują z powodu wielokrotnego wpływu tych czynników, jak również środowiska zewnętrznego, które oddziałuje z ogrzewaną objętością metalu. Struktura zazwyczaj składa się z białej warstwy i strefy dyfuzyjnej.

Przedstawione na rysunku 6.21 mikrofotografie obrabianych powierzchni próbek wykazują, że materiał elektrody został przeniesiony i rozpylony w małych ilościach. Wraz ze wzrostem prądu zwarciovego na obrobionych powierzchniach zwiększała się liczba niespójności, materiał był przeniesiony w dużych ilościach z intensywniejszym nadtapianiem (Rys. 6.21 a, b).

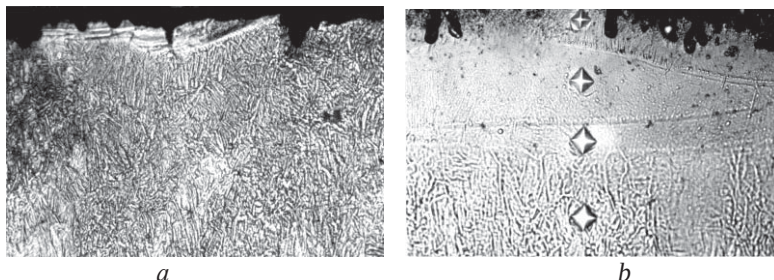


Rys. 6.21. Mikrofotografie powłok powierzchniowych otrzymanych SEI z wykorzystaniem elektrody VK6 na stopie tytanu VT3-1, x16:
a) prąd zwarciovy $I_{kz}=1,4$ A, b) $I_{kz} = 6$ A

W warunkach stopowania "wykańczającego" otrzymane powłoki (warstwa stopowana) mają grubość 1–5 μm . W niektórych obszarach obserwuje się niespójność warstwy stopowej i wnęki w materiale próbki. Wskazuje to na

parowanie lub przenoszenie materiału katody podczas procesu stopowania (Rys. 6.22 a).

W warunkach „zgrubnego” stopowania znacznie wzrasta grubość powłoki (do 20–40 μm), wzmacnia się związek „białej” warstwy z podłożem. Na granicy rozdziału obserwowana jest warstwa dyfuzyjna bez zawartości tlenków i pęknięć. Powłoka stopowa na oddzielnych obszarach (Rys. 6.22 b) tworzy się warstwowo o wysokim wiązaniu dyfuzyjnym pomiędzy warstwami. Oddzielne głębokie wnęki na jego powierzchni wskazują również na specyfikę procesu elektroiskrowego.



Rys.6.22. Mikrostruktury stopu tytanu VT3–1 po SEI, x 400

6.4.5. Powłoki otrzymywane implantacją jonową

Zależnie od energii jonów, ciśnienia i prędkości implantacji, obecności i nieobecności warstw lub atomów innych metali, a także liczby wiązek stosowanych do implantacji, proces ten można podzielić na cztery grupy.

Implantacja jonów pierwotnych (ang. Ion Implantation, Simple Ion Implantation). Stosowana jest do stopowania materiałów metalowych, które nie są pokryte żadną warstwą powierzchniową. Umożliwia przeprowadzanie stopowania materiałów do zawartości elementów implantowanych od kilku do kilkudziesięciu procent, zależnie od typu materiału implantowanego i jonów implantowanych.

Implantacja jonów wtórnych (ang. Implantation Recoil). Implantacja polega na bombardowaniu jonami gazu obojętnego cienkiej warstwy powierzchniowej otrzymanej przez galwaniczne osadzanie w próżni lub innymi metodami. Atomy powłoki, w wyniku zderzeń z jonami, uzyskują znaczną energię i przenikają w głąb materiału implantowanego.

Jonowe międzyfazowe wzmocnienie (ang. Ion Beam Intermixing) jest odmianą wzmocnienia jonowego wykorzystywanego przy grubszych powłokach, które są nakładane na podłoże przede wszystkim w celu poprawy adhezji powłoki z podłożem. Przez odpowiedni dobór parametrów procesu uzyskujemy mieszanie jonów na granicy faz: podłoże-powłoka. Dzięki temu warstwa powierzchniowa metalu charakteryzuje się płynnym przejściem do materiału podłoża i bardzo dobrą adhezją. Zmienia to rozmiar pokrytego

materiału. W ten sposób możliwe jest polepszenie oddziaływania adhezyjnego powłoki TiN otrzymanej za pomocą dowolnych metod próżniowych stosowanych do nanoszenia powłok na materiały narzędziowe, stale nierdzewne i inne materiały. Metoda może być stosowana w podwyższonych temperaturach implantowanego materiału w celu zwiększenia głębokości dyfuzji elementów.

Jonowe mieszanie dynamiczne (ang. Dynamical Mixing, Dinamic Recoil Mixing, Ion Enhanced Position). Jest odmianą wzmocnienia jonowego, w której proces wzmocnienia występuje podczas implantacji materiału jednocześnie dwoma lub więcej wiązkami jonowymi, albo w procesie uzyskania pokrycia za pomocą laserowego, elektronowego, wyparowania termicznego, natryskiwania jonowego lub napyłania.

Metodę tę można zastosować do powlekania BN i TiN na podłożach metalowych. Należy zauważyć, że adhezja powłoki z osnową uzyskana tym sposobem jest o 10–45 razy większa niż w przypadku zwykłego połączenia adhezyjnego. Grubość warstwy jest ograniczona fizycznymi właściwościami powłoki. Metoda ta może być stosowana nie tylko do implantacji jonów w metalach i izolatorach ale także do wytwarzania bardzo cienkich powłok jednorodnych (na przykład złota o grubości 4 nm), które nie mogą być uzyskane innymi metodami bez utraty spójności warstwy.

Do implantacji jonów służą specjalne akceleratory zwane implantatorami jonowymi.

Implantację jonów można podzielić na dwie grupy:

- z ciągłą wiązką jonów, która nazywa się implantacją jonową,
- z wiązką impulsową jonów.

Pierwsza jest używana do implantacji od momentu rozpoczęcia stosowania technik implantacji. Druga pojawiła się na początku lat 80. i jest używana głównie do celów laboratoryjnych.

Pierwszym metalem, którego utlenianie było przedmiotem systematycznego badania, biorąc pod uwagę właściwości implantacji jonowej, był tytan. Implantowano 10 różnych pierwiastków dawkami 1017–1015 jonów/cm² przy energii 100–500 keV. Są to pierwiastki Ar, Al, Cu, Ni, Zn, Y, W, Ce, Eu, Bi wybrane ze względu na najszerze pokrycie całego układu okresowego i tym samym uzyskania różnych właściwości powierzchni. Doświadczenie to wykazało, że niektóre implantowane pierwiastki przyspieszają utlenianie tytanu, a drugie temu przeciwdziałają. Jony wapnia i europu spowalniały utlenianie tworząc przeszkody dla migracji jonów tlenu wzdłuż granic ziaren, co dodatkowo blokowało późniejszą migrację. Doświadczenia wykazały, że Ti najlepiej implantować atomami Ba, Pb, Cs, Sn, Cu. W tym przypadku szybkość korozji spowalnia się o 20–40%.

Stosowanie stopów niklu w wysokotemperaturowych środowiskach korozyjnych i ich intensywne badanie daje dobre podstawy do badania wpływu implantacji jonowej na utlenianie niklu i jego stopów. Doświadczenia wykazały

znaczny wpływ ceru i wapnia, bizmutu na zmniejszenie utleniania niklu. Wiadomo również, że implantacja niklu aluminium, krzemem, chromem także znacznie spowalnia jego utlenianie.

Bombardowanie chromu własnymi jonami powoduje niewielkie spowolnienie utleniania. Maksymalne spowolnienie utleniania osiągnięto w wyniku bombardowania chromu pierwiastkami ziem rzadkich i lantanowców. Prazeodym, cer i tor powodują spowolnienie utleniania o 12–15 razy.

Skład stali stopowanych, które są wykorzystywane w środowiskach wysokotemperaturowych jest zupełnie inny, ale najważniejszymi pierwiastkami dla ich implantacji są chrom, nikiel, glin, krzem i itr. Podstawowa idea stopowania polega na tym, że pierwiastek może tworzyć na powierzchni wyrobu cienką i jednorodną warstwę tlenkową z dobrą adhezją typu $YCrO_3$, Cr_2O_3 , Al_2O_3 . Implantacja jonowa znacząco wpływa na właściwości materiałów (Tabela 6.2).

Tabela 6.2. Wpływ implantacji jonów na właściwości materiałów

Właściwości mechaniczne	Właściwości chemiczne	Właściwości elektromagnetyczne
Zużycie Tarcie Twardość Zmęczenie Adhezja Plastyczność	Korozja Utlenianie elektrochemiczne Katalizacja	Fotoprzewodnictwo Nadprzewodnictwo Właściwości magnetyczne Oporność Własności dielektryczne

Powyższe właściwości mają duże znaczenie w budowie maszyn, co pozwala na zwiększenie trwałości części od 2 do 10 razy.

Zwiększenie odporności na ścieranie zależy od rodzaju implantowanego materiału, jonów i materiałów kontaktowych. Technologia implantacji stali azotem ma wiele wspólnego z obróbką powierzchniową jakim jest azotowanie.

6.5. Osobliwości strukturalne i odporność powłok na zużycie

6.5.1. Struktura i odporność na zużycie warstw napawanych

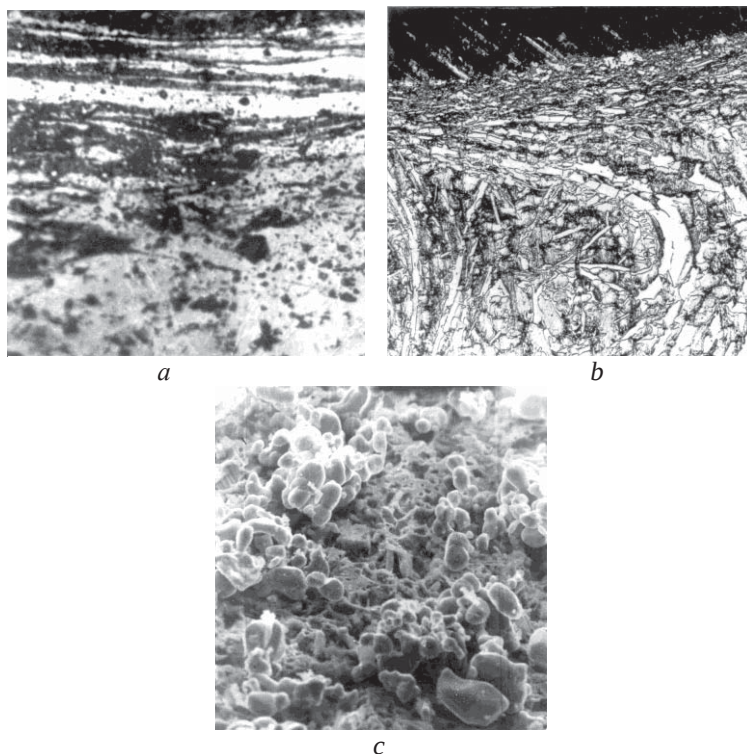
Podczas eksploatacji, w warunkach tarcia i zużycia na powierzchni oraz w warstwach powierzchniowych metali pojawiają się i rozwijają procesy fizykochemiczne, które uzależnione są od przemian stanu fazowo-strukturalnego warstw powierzchniowych metali. Dla wysokich temperatur ze względu na znaczne przyspieszenie procesów adsorpcyjnych i chemicznych na powierzchni, szczególnie ważnymi w procesie tarcia są właściwości fizyczne i mechaniczne metalu, a także właściwości warstw powierzchniowych, które formują się pod wpływem warunków eksploatacji wyrobów (normalnego obciążenia, temperatury itd.). W ten sposób, cechy ilościowe tarcia (współczynnik tarcia,

zużycie) są ściśle związane z charakterystykami materiału, zmianami właściwości powierzchni kontaktujących się (twardości, stanu cienkiej struktury, itd.), spowodowanymi, z jednej strony, zjawiskami odkształcenia plastycznego, z drugiej – zjawiskiem związanym z nagrzewaniem i chłodzeniem, a z trzeciej – zmianą składu warstw powierzchniowych z powodu ich oddziaływania ze środowiskiem, dyfuzji pierwiastków w stopie ze względu na wysokie temperatury gradientowe lub zjawiska przenoszenia masy. W związku z tym, w celu określenia właściwości tribotechnicznych powłok stosuje się złożone metody badań jakościowych i ilościowych charakterystyk tarcia co pozwala dokładnie zbadać procesy biorące udział w formowaniu i rozwoju na powierzchniach tarcia w szerokim przedziale temperatur.

Badania wpływu ilości fazy wzmacniającej (np TiB_2 , CrB_2 , VC) na właściwości tribotechniczne powłoki wykazały, że dla wszystkich metod napawania wraz ze wzrostem zawartości fazy wzmacniającej zwiększa się odporność materiału na zużycie. Jednak charakter tego efektu jest różny dla każdej metody powlekania. Tak więc, w przypadku powłok uzyskanych przez ogrzewanie prądami wysokiej częstotliwości, zależność zużycia od zawartości TiB_2 pozostaje taka sama jak w przypadku stopów odlewniczych, natomiast wartość bezwzględna dla stopów o wyższej zawartości eutektyki znacznie się różni. Pokrycie tylko o strukturze eutektycznej (z zawartością masową TiB_2 –13%) ma dwukrotnie wyższą odporność na zużycie w porównaniu ze stopem odlewanym o tym samym składzie. Całkowite zużycie powłoki i przeciwpróbki z żaroodpornego stopu ŻSK jest minimalne dla składu eutektycznego. Zużycie przeciwpróbek w zależności od zawartości diborku tytanu w powłoce jest prawie takie same jak poprzednie.

W procesie tarcia występują duże odkształcenia plastyczne w zakresie 50 do 100 μm (Rys. 6.23 a) i zmienia się struktura metalu. Warstwa przypowierzchniowa składa się z małych cząstek TiB_2 w osnowie, a głębsza warstwa ma strukturę wejściową (Rys. 6.23 b). Przy wysokich temperaturach występują procesy koagulacji i koalescencji fazy wzmacniającej (Rys. 6.23 c).

Dokładniejsze badania odporności na zużycie powłoki eutektycznej wykazały, że w szerokim zakresie warunków tarcia (temperatura 20–800°C, obciążenie jednostkowe 1,0–5,0 MPa, prędkość poślizgu 0,1–1,9 m/s,) zużycie powłoki eutektycznej jest niższe od stopu odlewanego. Największa zaleta powłoki eutektycznej jest zauważalna przy temperaturze pokojowej i przy wysokich obciążeniach jednostkowych (około 5 MPa). Prawdopodobnie w niej, jak i w stopie odlewanym, jest realizowany mechanizm wzmocnienia kompozytowego.



Rys. 6.23. Struktura przypowierzchniowych warstw tarcia powłoki eutektycznej TN:
 $P=1$ MPa, $V=0,1$ m/s, $t=20^{\circ}\text{C}$, przeciwpółka – stop ZS6K : a) $\times 250$, b) $\times 750$, c)
 $t=800^{\circ}\text{C}$, $\times 2700$

Jednakże, grubość kryształów wzmacniających TiB_2 jest mniejsza, a zatem większa jest dyspersyjność faz. Spowodowane jest to tym, że stosunek objętościowy między nimi się nie zmienia, a skuteczność wzmocnienia takich kryształów wzrasta. Prowadzi to do zmniejszenia poziomu odkształcenia plastycznego w strefie tarcia, dzięki czemu zwiększa się odporność na ścieranie powłoki, w stosunku do stopu odlewanego, w szczególności w podwyższonych temperaturach, podczas gdy zmęczenie materiału następuje szybciej. Jednocześnie w trakcie napawania z powodu gradientu temperatury tworzy się wyraźnie zorientowana struktura, która jest bardziej efektywna w warunkach tarcia. Należy zauważyć, że odporność na zużycie laserowych powłok podeutektycznych jest niższa w porównaniu do plazmowych. Charakter zależności koreluje z podobną zależnością zmiany twardości warstw laserowych. Wynika to z większej nierównoważności procesów krystalizacji powłok i znacznym nasyceniem roztworów stałych w przypadku szybkiego chłodzenia. Struktura powłoki, natopionej proszkami o początkowej strukturze eutektycznej staje się podeutektyczną. Jednak ta właściwość objawia się tylko w małych

ilościach fazy wzmacniającej, gdy fazą główną jest roztwór stały na bazie składnika metalicznego stopów. Wraz ze wzrostem zawartości faz międzywęzłowych na odporność na zużycie większy wpływ ma zwiększona ilość eutektyki jej dyspersyjność i teksturowatość.

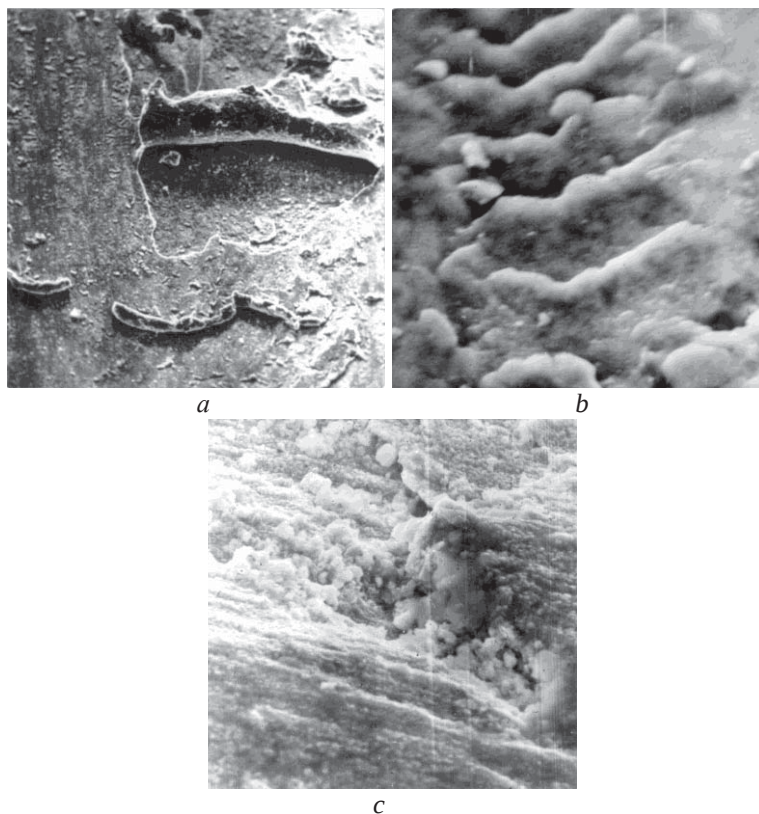
Napawanie laserowe, w porównaniu z napawaniem plazmowym i nagrzewaniem prądami wysokiej częstotliwości, znacznie zwiększa odporność na zużycie powłok powierzchniowych dzięki stopom nadeutektycznym zawierającym nadmiar kryształów diborku. Obecność nadmiernej ilości kryształów fazy wzmacniającej w stopach nadeutektycznych ze względu na zwiększoną kruchość i podatność na wykruszanie się przy znacznych obciążeniach prowadzi do większego zużycia w stosunku do czystej kompozycji eutektycznej stopu. Jednakże, ze względu na wysoką szybkość krystalizacji podczas napawania laserowego i tworzenia przesyconych roztworów jednocześnie zmniejsza się ilość zbędnych kryształów i ich rozmiary, a powłoka według swojej struktury zmienia się w kierunku eutektycznej.

Badania powierzchni tarcia na skaningowym mikroskopie elektronowym pokazują różnicę pomiędzy mechanizmami zużycia powłok osadzonych laserem, plazmą i ogrzewaniem prądami wysokiej częstotliwości. Powierzchnia tarcia powłoki, natopiona ogrzewaniem prądami wysokiej częstotliwości, jest charakterystyczna jak dla ścierania abrazyjnego. Kruche cząstki faz wzmacniających, które były wykruszone podczas tarcia, przylegają do powierzchni przeciwpółki i działają jako ścierniwo, podczas gdy powierzchnia tarcia powłok natopionych przez laser nie ma śladów kruchego niszczenia. Wysokotemperaturowa odporność na ścieranie (850°C) warstw laserowych jest wyższa niż napawanych PWCz. Zużycie powłoki natopionej PWCz wynosi 35 mg / (cm² km), a napawanej laserowo –12,5 mg / (cm² km).

Charakterystyczne mikrostruktury powierzchni ciernych natopionych powłok powierzchniowych przedstawiono na rysunku 6.24, w tym procesy zatarcia (Rys. 6.24 a), zmęczeniowego niszczenia (Rys. 6.24 b) i intensywnego utleniania w temperaturze badań 800°C (Rys. 6.24 c).

Wpływ temperatury na proces tarcia związany jest ze zmianą właściwości warstw powierzchniowych. Decydujące znaczenie w warunkach ogrzewania ma obniżenie wytrzymałości materiału i zwiększenie grubości warstwy tlenkowej na powierzchni.

Intensywne odkształcenia plastyczne i wpływ wysokich temperatur prowadzą do znaczącej zmiany w strukturze warstw tarcia. To właśnie te zmiany wraz z tworzeniem się struktur wtórnych determinują procesy zużycia, któremu towarzyszy odkształcenie warstw ciernych. W wysokich temperaturach tarcie jest zlokalizowane w cienkich warstwach, a zużycie jest najczęściej spowodowane usuwaniem warstw tlenkowych z powierzchni styku.



Rys. 6.24. Powierzchnie tarcia powłoki eutektycznej ($P=1$ MPa, $V=1$ m/s, $t=20^{\circ}\text{C}$, przeciwpróbka – stop ZS6K) a) $\times 2700$, b) $\times 4500$, c) $\times 1500$

Powierzchnie napawane PWCz charakteryzują się bardziej intensywnym tworzeniem warstw tlenkowych o różnej grubości, co prawdopodobnie wynika z różnej zdolności utleniającej składników strukturalnych. Na powierzchni tarcia powstają pęknięcia oraz rozdrabniają się cząstki ściernie. Jednocześnie warstwa struktur wtórnych w postaci tlenków na powierzchni tarcia powłoki laserowej jest bardziej subtelna. Nie znaleziono śladów kruchej destrukcji. Taki charakter powstawania struktur wtórnych na powłokach laserowych można wytłumaczyć wysokim stopniem zróżnicowania struktur składowych o różnych właściwościach intensywności utleniania. Zwiększenie odporności cieplnej powłoki laserowej wynika ze zmniejszenia jej niejednorodności z powodu tworzenia roztworów przesyconych.

Biorąc pod uwagę wzrost odporności na zużycie powłok, metody napawania można sklasyfikować według kolejności w następujący sposób: napawanie PWCz $\rightarrow$ napawanie plazmowe $\rightarrow$ napawanie laserowe. Podsumowując do nakładania powłok z materiałów proszkowych układu podeutektycznego, należy wykorzystać napawanie plazmowe.

6.5.2. Struktura i odporność na zużycie warstw plazmowych

Odporność na zużycie stopów eutektycznych w stanie lanym jest gorsza niż w powłokach natryskiwanych. Wysokie wyniki uzyskano poprzez wzmocnienie eutektycznymi powłokami plazmowymi roboczych elementów urządzeń przemysłu przetwórstwa spożywczego, które pracują w środowiskach korozyjno- i powierzchniowo-aktywnych. Otrzymane dane potwierdziły wysoką odporność na zużycie powłok. Zwiększona dyspersyjność fazy wzmacniającej i jej równomierny rozkład w powłokach na bazie żelaza tworzą warunki do zachodzenia odwracalnych strukturalnych przemian podczas przejścia do nowego stanu w obszarze wysokiego lokalnego odkształcenia plastycznego i lokalnego ogrzewania w strefie tarcia. Ponadto stan nierównowagowy eutektycznych powłok plazmowych przyczynia się do strukturalnej samoorganizacji podczas tarcia.

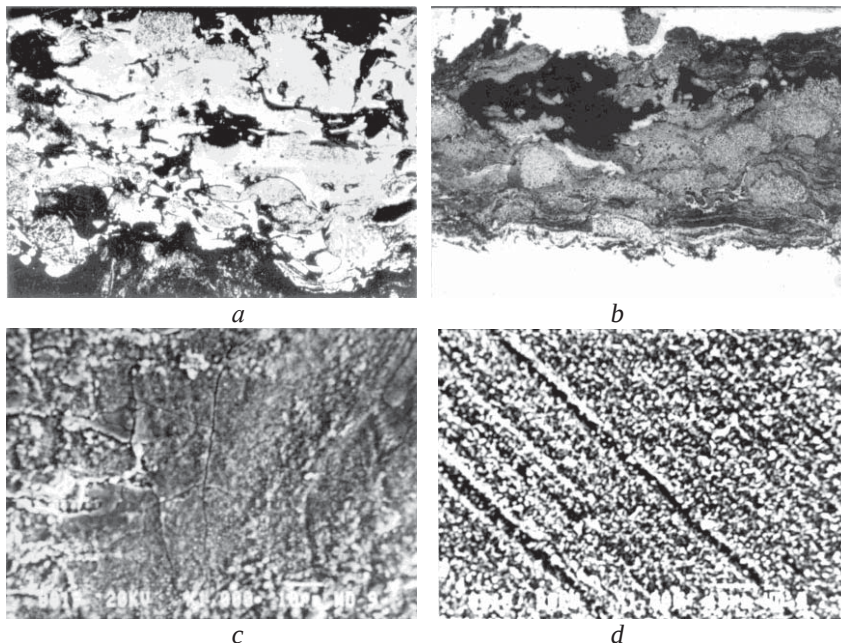
Zależność intensywności zużycia i współczynnika tarcia od obciążenia dla powłok otrzymanych z proszków eutektycznych BTN i XTN pokazuje, że w obu układach powłok zmniejsza się współczynnik tarcia wraz ze wzrostem obciążenia. Charakter zużycia powłok BTN i XTN jest podobny.

Na mikrofotografiach przekroju poprzecznego badanych tarciovo próbek widać, że na powierzchni tarcia powłoki BTN występują obszary z eutektyczną strukturą (Rys. 6.25 a). Definiują one wielkości zużycia i zależność szybkości zużywania od określonego obciążenia, które odpowiada wcześniej uzyskanym danym w stanie lanym. Dużo białych warstw rozmieszczonych pomiędzy obszarami eutektycznymi z powodu niskiej plastyczności i niewystarczającej ich kohezji wykrusza się. Zniszczone twarde białe warstwy przedostające się w strefę tarcia działają jako ścierniwo (Rys. 6.25 d). W takim przypadku zużycie skojarzonej pary tarcia wzrasta. Kruche niszczenie na powierzchni tarcia jest silnie widoczne dla powłoki plazmowej XTN (Rys. 6.25 c). Przy obciążeniu 8 MPa występuje odkształcenie powłoki na całej jej grubości (Rys. 6.25 c).

Różną zdolność utleniania strukturalnych składników powłok podczas tarcia można określić pośrednio przez stopień ich wytrawiania w procesie przygotowania zglądu metalograficznego. Białe składniki, zajmujące znaczną objętość w powłokach plazmowych, prawie nie oddziałują z odczynnikiem, który wyraźnie wykrywa strukturę stopu w stanie odlewu. Prawdopodobnie wzrost temperatury powierzchni tarcia przy wysokich prędkościach poślizgu prowadzi do rozpadu metastabilnych białych warstw i tym samym do zwiększenia zdolności utleniającej.

Badaniami rentgenostrukturalnymi wykazano, że na powierzchniach tarcia powłok VTN i XTN testowanych w temperaturze 20°C, tworzą się tlenki żelaza Fe_3O_4 i Fe_2O_3 . Przy badaniu w podwyższonej temperaturze (około 850°C), gdy odkształcenie plastyczne jest zlokalizowane w cienkich warstwach powierzchniowych i zużycie spowodowane jest głównie usuwaniem warstwy tlenku, odporność na ścieranie powłoki plazmowej będzie niższa od odporności

stopu eutektycznego w stanie odlewu. Dzieje się to ze względu na niestabilność składu fazowego, całkowitego rozpadu metastabilnych stałych struktur i usuwaniem ze strefy tarcia warstw tlenkowych, które szybko formują się w powłoce ze względu na aktywną powierzchnię.



Rys. 6.25. Mikrostruktura powłoki otrzymanej z eutektycznego proszku VTN metodą napawania plazmowego (a, b), x200 i powierzchni tarcia (c, d), x500

Analizą rentgenostrukturalną wykazano wysoką zawartość tlenu w warstwie powierzchniowej powłoki (udział masowy 34%). Jednocześnie powierzchnia cierna ma zmniejszoną zawartość niklu. Po badaniu w wysokiej temperaturze obserwuje się bardziej równomierny rozkład pierwiastków w powłoce.

Na dyfraktogramach powierzchni tarcia powłoki XTN zaobserwowano refleksy tlenków Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , B_2O_3 . Jest to zgodne z danymi analizy termodynamicznej oddziaływania EP układów TN, BTN i XTN z powietrzem w temperaturze 600–850°C. Analiza fazowa została wykonana z wykorzystaniem programu komputerowego „ASTRA”. Według analizy termodynamicznej w powłoce układu XTN w porównaniu z powłoką VTN tworzy się większa liczba tlenków B_2O_3 , Cr_2O_3 . Prawdopodobnie tym czynnikiem, jak również wysoką żaroodpornością cieplną, można tłumaczyć wyższą odporność na zużycie powłok XTN w podwyższonych temperaturach niż w niskich.

Tak więc, tribotechniczne charakterystyki EP powłok nanoszonych plazmowo w zależności od obciążenia i temperatury są określane stopniem ich

stanu nierównowagowego, porowatością i korozyjno-kohezyjną wytrzymałością. Normalne warunki tarcia powłok plazmowych znajdują się w wąskim zakresie obciążeń i temperatur. Jeśli obciążenie $P > 5 \text{ MPa}$ to następuje intensyfikacja zużycia ze względu na kruche pękanie pokrycia, czemu towarzyszy wykruszanie jego elementów, które mają właściwości ściernie. W przypadku wysokich temperatur ($T > 600^\circ\text{C}$) niska odporność na zużycie określona jest zmniejszeniem twardości powłoki na skutek rozkładu przesyconych roztworów stałych, a powłoka zużywa się poprzez usunięcie ze strefy tarcia warstw tlenkowych, które szybko tworzą się na porowatej powierzchni tarcia.

W konsekwencji powłoki plazmowe nie mogą realizować swoich potencjalnie wysokich właściwości tribotechnicznych. Istnieje tylko ograniczony zakres czynników zewnętrznych, w których powłoki są zdolne do pracy, zadowalająco ulegają dotarciu tworząc struktury wtórne.

6.5.3. Struktura i odporność na zużycie powłok plazmowych po obróbce laserem

Topienie (nadtopienie) laserowe. W wyniku testów tribotechnicznych określono podwyższenie odporności na zużycie nadtopionych powłok w porównaniu z powłokami wejściowymi bez obróbki (więcej niż dwukrotnie w temperaturze pokojowej i pięciokrotnie przy wysokiej). Jeżeli zużycie powłoki natryskowej VTN w temperaturze 20°C wynosi $51,1 \text{ mg/cm}^2$, w temperaturze 850°C – $47,5 \text{ mg/cm}^2$, to natopionego odpowiednio $27,9$ i $12,14 \text{ mg/cm}^2$. Zużycie przeciwpróbki podczas tarcia po powłoce natryskowej jest mniejsze niż podczas tarcia po powłoce nadtopionej. Można to wytłumaczyć intensywniejszym tworzeniem na plazmowych powłokach warstw tlenków, które służą jako smar stały. Wynika to z faktu, że ilość tlenu w powłokach gazowo-termicznych uformowanych w atmosferze powietrza jest o kilka rzędów wielkości wyższa niż zawartość tego pierwiastka w materiałach kompozytowych uzyskanych tradycyjnymi metodami metalurgii.

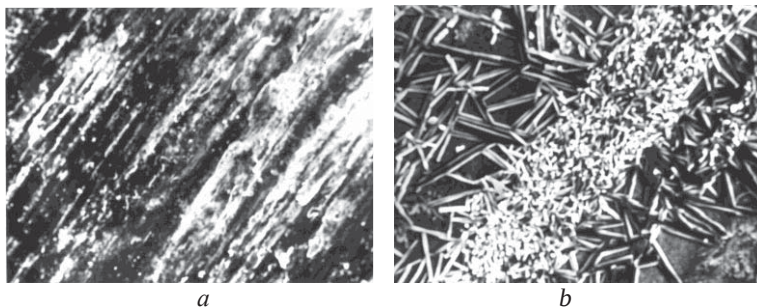
Natryskowa powłoka podczas tarcia niszczy się głównie ze względu na zużycie poszczególnych cząstek na skutek obecności porów, dużej kruchości, niskiej zdolności relaksacyjnej. Topienie natryskiwanych powłok polepsza ich zdolność do pracy w ekstremalnych warunkach, zapobiegając ich wykruszaniu i rozwarstwieniu.

Największą odporność na zużycie mają powłoki z nadtapianiem podwójnym, co spowodowane jest osobliwościami ich struktur, które zapewniają pozytywny gradient właściwości w powłoce. W tym przypadku warstwa powierzchniowa ze strukturą sprężysto-plastyczną drobnoziarnistą sprzyja samoorganizacji struktur wtórnych, a rozmieszczone poniżej warstwy struktury słupkowej faz wzmacniających skutecznie tłumią drgania naprężeń zewnętrznych, normalnych i stycznych. W podwyższonej temperaturze struktura słupkowa ogniotrwałych faz powoduje wysoką żaroodporność, a warstwa powierzchniowa powstawanie

gęstych warstw tlenkowych (optymalnej grubości). Uzyskane wyniki są zgodne z danymi analitycznego badania stanu zdeformowanej powłoki kompozytowej obciążonej siłami tarcia.

Badania powierzchni tarcia stopionych powłok wykazały, że w temperaturze pokojowej tworzą się struktury wtórne, które zużywają się w wyniku niszczenia zmęczeniowego. W podwyższonej temperaturze (850°C) procesy tarcia i zużycia są określone przez formowanie warstw tlenków (Rys. 6.26 a). Na dyfraktogramach powierzchni tarcia powłok VTN badanych w temperaturze 850°C zaobserwowano refleksy tlenków Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , B_2O_5 , co jest zgodne z danymi analizy termodynamicznej.

Podczas wysokotemperaturowych badań w pewnym zakresie obciążeń zewnętrznych ($T=850^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{ MPa}$, $V=1,5\text{ m/s}$) występuje topienie kontaktowe powierzchni tarcia. Ślady na próbkach to „napływy” i kryształy skryształizowanej eutektyki (rys 6.26 b). Obserwowane jest wyraźne zmniejszenie współczynnika tarcia do wartości charakterystycznych dla tarcia granicznego lub nawet półpłynnego (0,05–0,10).



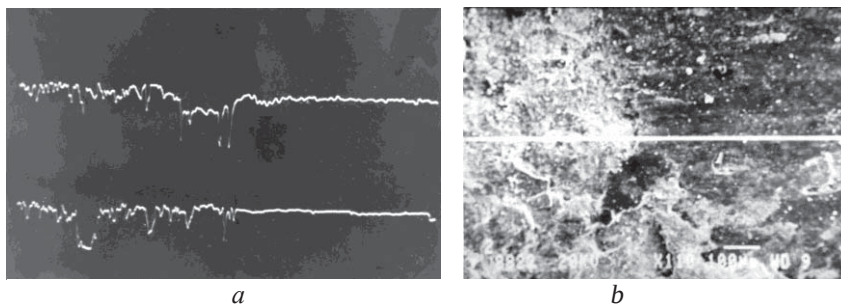
Rys. 6.26. Mikrostruktura powierzchni tarcia nadtopionych plazmowo powłok eutektycznych układu VTN w temperaturze: a) 850°C , x43, b) 850°C , x750

W konsekwencji topienie powłok plazmowych skutecznie zwiększa ich wytrzymałość adhezyjną i odporność na zużycie. Jednak nie jest to najbardziej optymalna metoda zwiększania właściwości powłok gazowo-termicznych. Aby kontrolować odporność na zużycie powłok plazmowych część ich powierzchni jest formowana za pomocą lasera. Topienie przeprowadzano zarówno dla całej powierzchni jak i częściowo tak, że całkowita powierzchnia obszarów topionych wynosiła 5–100% całej powierzchni. Takie topienie powłoki łączy w sobie zalety wejściowych powłok natryskiwanych – wysoką mikrotwardość elementów konstrukcyjnych warstw porowatych ze stopionymi obszarami, które znacznie zwiększają odporność na zużycie powłok przy silnych obciążeniach dynamicznych. Intensywność zużycia natopionej powłoki z określonym krokiem była różna i jest niższa w porównaniu do niestopionych. Zużycie całkowicie stopionej powłoki jest 1,5–2 razy mniejsze niż oryginalnej warstwy

natryskiwanej. Największą odporność na zużycie ma powłoka, w której tylko około 15% powierzchni przetworzono w stan odlewniczy.

Powierzchnię tarcia na granicy strefy stopionej i wyjściowej powłoki natryskiwanej plazmowo VTN pokazano na rysunku 6.27. Na powierzchni tarcia pierwotnej części powłoki występują ślady kruchego pęknięcia w postaci wykruszeń, natomiast stopiona część jest gładka bez widocznych śladów zniszczenia. Potwierdzają to profilogramy powierzchni tarcia zrobione po linii skanowania (Rys. 6.27 b). Badania chropowatości próbek po tarcii przeprowadzono przy użyciu rastrowego elektronowego mikroskopu skaningowego JSM-840 w trybie skanowania wzdłuż wybranej linii „Lainskan”.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że powłoki gazowo-termiczne o nierównowagowej ultradispersyjnej strukturze mają wyższe właściwości tribotechniczne. Jednak niskie właściwości adhezyjno-kohezyjne nie pozwalają na realizację w trakcie tarcia mechanizmu samoorganizacji energochłonnej struktury powłok plazmowych.



Rys. 6.27. Profilogramy (a) i mikrostruktura (b) powierzchni tarcia dyskretnie stopionej powłoki układu VTN (powiększenie pionowe – $\times 10\,000$, poziome – $\times 100$)

Nawet nieznaczne przetopienie (10%) części pokrycia sprzyja znaczącemu zwiększeniu jego odporności na zużycie. Przywracanie eutektycznej równowagowej struktury stanu lanego w przypadku nadtopienia zwiększa właściwości adhezyjne, ale przy tym tracą się pewne zalety powłoki natryskowej: wysoka mikrotwardość, nierównoważność struktury (fazy metastabilne, przesycone roztwory stałe w matrycy metalowej). Dlatego warto wziąć pod uwagę metodę obróbki powłok plazmowych, które mogłyby przyczynić się do poprawy właściwości adhezyjno-korozyjnych przy jednoczesnym zachowaniu ich stanu strukturalnego. W przypadku niestabilności struktury w warunkach obciążenia (tj. zdolności do odbudowania) energia odkształcenia rozprasza się na korzystne procesy relaksacji i odporność na zużycie materiału zwiększa się.

Termocykliczna obróbka powłok plazmowych. Badania tarcia i zużycia powłok plazmowych w stanie wejściowym i po TCO wykazały ich zmienną odporność. Termocykliczna obróbka umożliwia zmianę stanu strukturalnego

i równowagę termodynamiczną białych warstw, zwiększając przy tym ilość obszarów bardziej plastycznej struktury eutektycznej. Taka struktura może odbierać znaczną część energii i w większym stopniu relaksować się podczas tarcia. Ponadto wzrost modułu sprężystości białych warstw w trakcie procesu rozpadu ma wraz ze wzrostem mikroplastyczności zwiększać naprężenia początku granicy plastyczności powłoki, a tym samym zwiększać jej odporność na zużycie. Zmniejszenie kruchości i zwiększenie plastyczności powłoki po TCO zwiększa jej zdolność do tworzenia struktur wtórnych, co wskazuje na jej korzystne właściwości reologiczne.

Na powierzchniach tarcia powłok poddanych TCO tworzą się nieprzerwane warstwy tlenkowe. Natomiast na powierzchni powłok bez TCO te warstwy mają wygląd pojedynczych obszarów. Warunkiem koniecznym do utworzenia poszczególnych obszarów może być zmniejszenie odporności na korozję białych warstw w trakcie procesu ich rozkładu. Odporność na ścieranie powłoki HTN po TCO zwiększa się bardziej w porównaniu z pokryciem VTN. Współczynnik tarcia również maleje, co, jak pokazują badania stanu naprężeniowo-odkształceniowego, sprzyja zwiększeniu naprężeń początku odkształceń plastycznych w materiale powłokowym. To wraz z innymi wymienionymi wcześniej czynnikami zwiększa odporność na zużycie natryskowych powłok po TCO. Testy tribotechniczne w wysokich temperaturach wykazały, że odporność na zużycie wejściowych powłok plazmowych i po TCO jest w przybliżeniu taka sama. Wynika to z całkowitego rozpadu twardych metastabilnych struktur i intensywnego utleniania powłok ze względu na ich porowatość.

Topienie i TCO laserem powłok plazmowych zwiększa ich tribotechniczne właściwości w szerokim zakresie temperatur. Dla elementów węzłów tarcia pracujących w warunkach niskich temperatur można zastosować powłoki natryskowe z dodatkową TCO, a w wysokich temperaturach – nadtopione powłoki plazmowe.

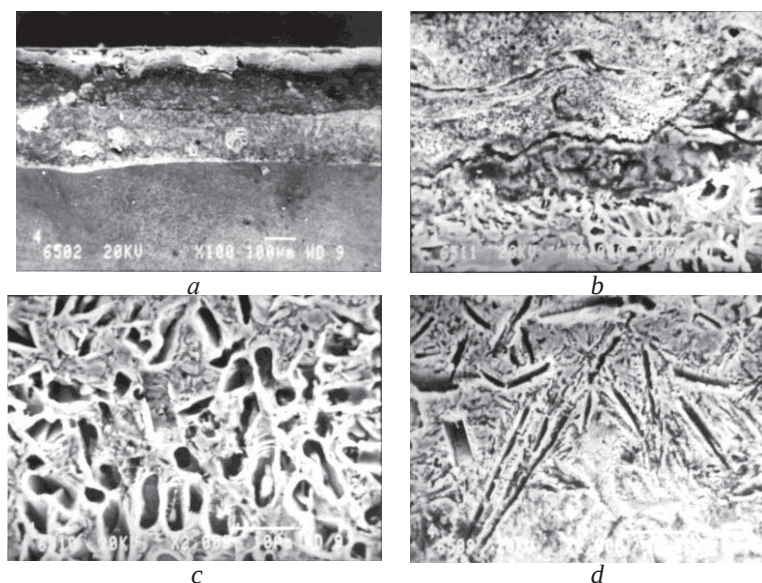
6.5.4. Struktura i właściwości tribotechniczne powłok dwuwarstwowych

Badania tribologiczne wykazały, że odporność na ścieranie, powłok dwuwarstwowych w całym zakresie temperatur jest wyższa niż jednowarstwowych. Wynika to przede wszystkim ze zwiększenia właściwości adhezyjnych, zmniejszenia gradientu twardości względem głębokości powłoki i zwiększenia jego stabilności termicznej dzięki barierowym właściwościom stopowanej warstwy borowanej. W temperaturze pokojowej na powierzchni tarcia obserwuje się struktury wtórne i niewielką liczbę obszarów kruchego wykruszenia. Współczynnik tarcia jest stabilniejszy i niższy niż współczynnik tarcia powłoki jednowarstwowej.

Mikrostruktury poszczególnych obszarów według głębokości powłoki dwuwarstwowej na bazie stopu VTN po tarcu w temperaturze 850°C

przedstawiono na rysunku 6.28. Zaznaczono tu stabilność termiczną powłoki, brak śladów utleniania i interakcji pomiędzy poszczególnymi warstwami.

Podwyższona odporność na zużycie dwuwarstwowej powłoki w podwyższonych temperaturach spowodowana jest nie tylko ze względu na właściwości barierowe stopowanej warstwy borowanej, ale i intensywnością utleniania, składem warstw tlenkowych, a przede wszystkim tworzeniem B_2O_3 , który w przypadku zwiększenia temperatury ponad 600°C , może znajdować się w stanie płynnym w porach powłoki plazmowej na powierzchni tarcia i spełniać rolę smaru płynnego. Współczynnik tarcia i zużycie przy tym zmniejsza się. Potwierdzają to badania żaroodporności, rentgenostrukturalne i analiza metalograficzna. Na powierzchni tarcia obserwowana jest jasna warstwa szklista. Możliwość tworzenia B_2O_3 w tych warunkach temperaturowych tarcia potwierdzona jest również obliczeniami termodynamicznymi.



Rys. 6.28. Mikrostruktura powłoki dwuwarstwowej po teście tribologicznym w temperaturze 850°C : a) widok ogólny, x 50, b) strefa przejściowa między plazmowym VTN a stopowaną powłoką borową, x2000, c) mikrostruktura stopowanej warstwy borowanej, x2000, d) strefa przejściowa między warstwą borowaną a podłożem (stal X12CrNiTi18-9-1), x2000

Odporność na zużycie dwuwarstwowej powłoki na bazie stopu XTN jest wyższa niż na osnowie VTN, co koreluje z ich odpornością cieplną. Obróbka laserowa EP plazmowych w warunkach nadtopienia i termocyklicznej obróbki, a także nanoszenie warstw barierowych borku znacznie zwiększa właściwości tribotechniczne powłok w szerokim zakresie temperatur. Ponadto dla elementów węzłów tarcia pracujących w warunkach niskich temperatur wskazanym jest

stosowanie powłoki natryskowej z dodatkową TCO i podwójnym nadtapianiem, a przy wysokiej temperaturze – nadtopienie plazmowe i powłoki dwuwarstwowe.

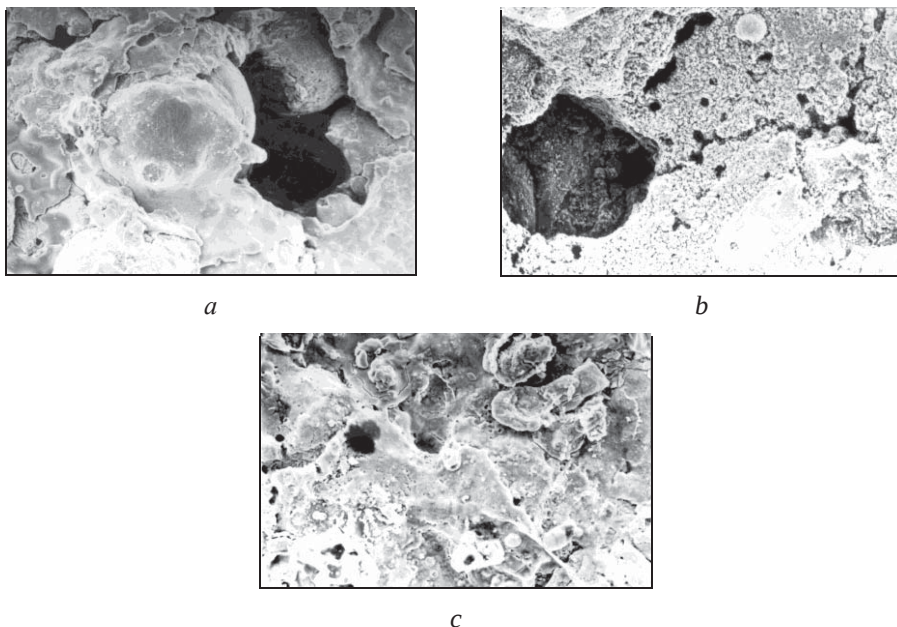
6.5.5. Kawitacyjna odporność na zużycie powłok

Kawitacja wpływa na zużycie elementów prawie wszystkich maszyn, w których środowisko robocze jest płynem. Niszczenie kawitacyjne materiałów konstrukcyjnych ma charakter mechaniczny. Nie można jednak ignorować procesów korozji, które w zasadzie mają znacznie większy wpływ na ogólne zużycie materiału w porównaniu do zużycia spowodowanego od niewielkich mikrouderzeń zewnętrznych. Wskazuje to na złożoność mechanizmu kawitacyjno-erozyjnego niszczenia metali.

Trwałość kawitacyjną badano metodą magnetostrykcyjną. Zużycie powłok zostało określone przez utratę masy próbki. Krzywe kinetyczne trwałości kawitacyjnej powłok plazmowych EP mają postać "schodkową" w ogólnej tendencji do zwiększania utraty masy ciała wraz ze wzrastającym czasem testu. Prawdopodobnie odzwierciedlają one warstwowość struktury powłoki. Intensywność zużycia w początkowych etapach kawitacji spowodowana jest dużą chropowatością powierzchni powłok plazmowych (odpowiadającej parametrowi $Ra=0,2-0,3\ \mu m$), obecnością porowatości powierzchniowej i dużą liczbą kruchych elementów. Takie cechy struktury powłoki mają istotny wpływ na ich właściwości fizyko-mechaniczne (zmniejszają plastyczność i trwałość). Cykliczność obciążenia i wielokrotne działanie cieczy w trakcie zmęczeniowych procesów w materiale powoduje, w tym przypadku, niszczenie mikroobjętości warstwy powierzchniowej powłoki.

Zniszczenie materiału od cyklicznego obciążenia zaczyna się od gromadzenia wad submikroskopowych, co prowadzi do powstania mikropeknięć. Ich rozwój do krytycznych rozmiarów, w których energia zgromadzona przez defekt jest większa niż energia sił oddziaływania cząsteczek, powoduje elementarne zniszczenie. Warstwy przypowierzchniowe ulegają więc znacznym wpływom obciążeniowym, co przejawia się w ich zagęszczeniu, powodując mikropeknięcia. Orientacja mikropeknięć wskazuje na ich powtórne powstanie na granicach cząstek i licznych defektach powierzchniowych powłok.

Potwierdzają to mikrofraktogramy na powierzchni zużycia (Rys. 6.29). Utworzenie układu mikropeknięć jest mechanizmem rozpraszania energii kawitacyjnej, a oddzielenie cząstek zużycia jest wynikiem kruchego wykruszania. Inne zjawiska rozpraszania w powłoce plazmowej są możliwe ze względu na ich brak stanu równowagi. Jednakże korzystne właściwości reologiczne EP nie mogą być zrealizowane ze względu na ich niską wytrzymałość adhezyjno-kohezyjną (wytrzymałość połączenia powłoki z podłożem 16–20 MPa).



Rys. 6.29. Mikrofraktogramy powierzchni powłoki po zużyciu kawitacyjnym przez 10 godz. x600: a) X12CrNiTi18–9–1 – TiB_2 (natryskiwanie plazmowe), b) X12CrNiTi18–9–1 – $\text{TiB}_2\text{--CrB}_2$ (po obróbce laserowej), c) X12CrNiTi18–9–1 – $\text{TiB}_2\text{--CrB}_2$ (po SEI)

Badania metalograficzne wykazały, że na powierzchni powłoki po zużyciu kawitacyjnym występują obszary z białymi warstwami, co pośrednio potwierdza ich większą trwałość w porównaniu do heterogenicznej struktury eutektycznej. Przy prawie równej plastyczności warstwy białe charakteryzują się większą mikrotwardością i mniejszymi wartościami modułu sprężystości niż powłoki eutektyczne. Grubość kryształów w eutektyce powłok natrykiwanych jest rzędu 1,2–2,0 μm . Jednak odporność na ścieranie EP jest gorsza niż stali 12X18H9T. W wyniku kawitacji mikrotwardość warstw powierzchniowych stali X12CrNiTi18–9–1 wzrasta do 6000 MPa, w wyniku przemiany austenitu metastabilnego w martenzyt zdeformowany. Wraz ze wzrostem dyspersji struktury i zwiększeniem plastyczności pojawia się wzajemny związek procesów zużycia z parametrem lokalnej plastyczności A_0/A i modułem sprężystości. Jednak jednoznaczna ocena wpływu dyspersyjności na powłokach plazmowych jest niemożliwa, ponieważ znaczący wkład w ścieranie wnosi porowatość i wytrzymałość adhezyjno-kohezyjna.

Głównymi składnikami strukturalnymi powłoki elektroiskrowej naniesionej elektrodą ze stopu XTN są stałe roztwory pierwiastków stopowych w γ -żelazie. Powłoka elektroiskrowa jest białą warstwą z drobnokrystaliczną strukturą (grubość kryształów do 1 μm) i wyróżnia się silnym przyleganiem do podłoża. W warstwie prawie nie ma porów. Trwałość kawitacyjna powłoki

elektroiskrowej jest wyższa niż powłoki plazmowej i stali X12CrNiTi18–9–1. Powłoka elektroiskrowa jest twardsza i bardziej plastyczna niż plazmowa.

Nadtapianie powłok plazmowych ma znaczący wpływ na strukturę oraz własności fizyko-mechaniczne i tribologiczne. Mikrostruktura nadtopionych powłok prądami wysokiej częstotliwości i laserem ma strukturę słupkowo-dendrytyczną. W porównaniu z pierwotną mikrostrukturą metal ze względu na działanie skoncentrowanej energii promieniowania znajduje się w stanie ciekłym. Pod wpływem znacznego gradientu temperatur, a zatem ogromnej prędkości krystalizacji, główne osie dendrytów rosną równoległe do kierunku odprowadzania ciepła. Nadtopione powłoki są prawie bez porów. Trwałość kawitacyjna powłok plazmowych natopionych laserem jest wyższa niż natopionych prądami wysokiej częstotliwości. Jest to uwarunkowane optymalnymi właściwościami fizyko-mechanicznymi powłoki po obróbce laserowej i wysokim stopniem zdyferencjowania składników eutektycznych. Procesy mikrozgniotu i zmęczenia zlokalizowane są w małych objętościach międzyplastycznych. Istnieje pewny związek między mikroskopowym obszarem wpływu kawitacyjnego ($10\ \mu\text{m}^2$), a wielkościami ziaren (dendrytów) i międzypłytkową odległością składników eutektycznych. Rozdrabnianie struktury tych samych EP uzyskanych za pomocą różnych metod, powoduje zgodnie z fraktogramami (Rys. 6.29) zmniejszenie zużycia. Najbardziej zużywają się powłoki plazmowe (Rys. 6.29, a), w których pęknięcia występują głównie w obszarach kontaktu cząstek natryskowych.

Powłoki niszczą się w wyniku tworzenia się siatki drobnych pęknięć w małych objętościach i ich kruchości. W przypadku kawitacji powłok nadtopionych laserem pęknięcia powstają też na granicach ziaren, ale ich rozmiar jest nieco mniejszy niż w powłokach plazmowych bez obróbki (Rys. 6.29 b). Jednak wyższa odporność kawitacyjna EP układu BTN wynika prawdopodobnie z większej zawartości węgla w zdeformowanym martenzycie. Powłoki eutektyczne elektroiskrowe charakteryzują się minimalnymi parametrami struktury (Rys. 6.29 c) i bardzo wysoką odpornością na kawitację. Wymiary składników strukturalnych powłoki dla tej metody wynoszą około $1\ \mu\text{m}$. Stosunek wielkości składników strukturalnych powłoki i obszaru uderzenia hydrodynamicznego (1:10) pozwala realizować funkcje strukturalne materiału kompozytowego. Odporność powłoki na uderzenie hydrodynamiczne jest określone odpowiednimi własnościami bardzo drobnych składników ultra dyspersyjnej struktury fazowej, a nie oddzielną składową strukturalną, od właściwości której zazwyczaj zależy odporność na zużycie kawitacyjne plazmowych i nadtopionych przy niskich szybkościach chłodzenia powłok (PWCz).

Wraz z trudnościami optymalnego projektowania tribosystemów i wykorzystania skutecznych smarów problemy materiałoznawstwa są niezwykle aktualne i często są decydujące w osiągnięciu pożądanej niezawodności i trwałości części maszyn. Analiza aktualnych trendów w rozwoju

zaawansowanych osiągnięć badawczych w dziedzinie technologii pod względem trwałości pozwoliła wyróżnić cztery obszary tematyczne.

1. Analiza możliwych modeli procesu zużycia – ma zapobiegać niszczeniu powierzchni poprzez znajomość zjawiska oddzielania cząstek zużycia.
2. Badanie możliwości prognozowania odporności na zużycie na podstawie standardowych cech właściwości mechanicznych.
3. Badanie strukturalnych aspektów niszczenia powierzchni podczas zużycia. Badanie ewolucji struktury objętości przypowierzchniowych, co prowadzi do oddzielenia się cząstek zużycia, umożliwia lepsze zrozumienie zjawiska tarcia.
4. Badanie i sterowanie formowaniem struktur wtórnych w procesie tarcia, a odpowiednio odpornością na zużycie materiałów.

Te obszary badań stanowią podstawę opracowania nowych stopów i sposobów tworzenia optymalnych struktur powierzchniowych z wykorzystaniem wysokoenergetycznych sposobów oddziaływania na powierzchnię materiałów (laser, plazma, wiązka elektronów, przepływ jonów – implantacja jonowa, metoda, która wykorzystuje energię wybuchu). Technologie te są perspektywiczne, ponieważ powodują zmianę struktury i właściwości warstw powierzchniowych bez zmiany struktury podłoża i jego objętości. W związku z tym czynniki strukturalne (materiałoznawcze) odgrywają decydującą rolę w zwiększaniu właściwości materiałów metalowych.

Literatura

1. Похмурский В.И., Далисов В. Б., Голубец В.М., Повышение долговечности деталей машин с помощью диффузионных покрытий, Киев: Наук. думка, 1980, с. 188.
2. Диффузионные карбидные покрытия, В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндрачук, К.: Техніка, 1991, с. 168.
3. Лабунец В.Ф., Ворошнин Л.Г., Киндрачук М.В., Износостойкие боридные покрытия, К.: Техніка, 1989, с. 158.
4. Износостойкие диффузионно легированные композиционные покрытия, М.В. Лучка, М.В. Киндрачук, П.И. Мельник и др., К.: Техніка, 1993, с. 143.
5. Киндрачук М.В., Формування зносостійких евтектичних покриттів концентрованими джерелами енергії: Навч. Посібник, М.В. Киндрачук, О.І. Дудка, Ю.Г. Сухенко, В.С. Черненко, Під ред. М.В. Киндрачука, К.: ІЗМН, 1997, с. 119.
6. Киндрачук М.В., Использование высококонцентрированных источников энергии для повышения триботехнических свойств эвтектических покрытий, М.В. Киндрачук, В.Е. Панарин, О.В. Микуляк, Кн.: Защитные покрытия на металлах, К.: Наукова думка, 1993, Вып. 27, с. 50–54.

7. А.с. № 1050179 СССР. Порошковый материал для износостойких покрытий / М.В. Киндрачук, В.Г. Корнеев, О.П. Мелентев, В.Е. Панарин (СССР). № 3411077/27 Заявл, 05.03.1982, Опубл. в БИ 1983.
8. Износостойкие наплавки эвтектическими сплавами на основе железа, А.К. Шурин, В.Е. Панарин, М.В. Киндрачук и др., Защитные покрытия на металлах, 1983, Вып. 17, с. 40–43.
9. Пашечко М.И., Голубец В.М., Чернец М.В. Формирование и фрикционная стойкость эвтектических покрытий. – Киев: Наук.думка, 1993, 343 с.
10. Голубец В.М., Киндрачук М.В., Пашечко М.И., Технологические основы нанесения и свойства эвтектических покрытий, получаемых из порошковых смесей методом центробежной биметаллизации // ФХММ. 1984, № 3, с. 96–98.
11. Киндрачук М.В., Структурутворення та формування триботехнічних властивостей евтектичних покриттів. / М.В. Кіндрачук, Ю.А. Куницький, О.І. Дудка, Ю.Г. Сухенко, М.В. Коржик, К.: Вища шк. 1997, 120 с.
12. Коваленко В.С., Упрочнение и легирование деталей машин лучем лазера: В.С. Коваленко, Л.Ф. Головкин, В.С. Черненко. Киев.: Техника, 1990, 190 с.
13. Киндрачук М.В., Газотермические покрытия из эвтектических сплавов на основе железа с ультрадисперсной структурой / М.В. Киндрачук, В.Е. Панарин, О.В. Микуляк, А.И. Бондарь // Защитные покрытия. К.: Наукова думка. 1988. Вып. 22, с. 26–30.
14. Панарин В.Е., Микуляк О.В., Киндрачук М.В., Возможности управления триботехническими свойствами эвтектических газотермических покрытий на основе железа с фазами внедрения // Трение и износ. 1985. 6, № 5, с. 932–936.
15. Ющенко К.А., Інженерія поверхні / К.А. Ющенко, Ю.С. Борисов, В.Д. Кузнецов, В.М. Корж. К.: Наукова думка, 2007, 557 с.
16. Киндрачук М.В., Підвищення експлуатаційних властивостей сталей тормоциклованням в процесі лазерного легування бором / М.В. Кіндрачук // Металознавство та обробка металів. К.: 1995. № 2, с. 51–53.
17. Ляшенко Б.А., Соловых Е.К., Мирненко В.И., Оптимизация технологии нанесения покрытий по критериям прочности и износостойкости // ИПП им. ГС Писаренко НАНУ, Киев 2010, 193 с.
18. Пат. 98227 Україна, МПК C23C 14/00. Градієнтне покриття з високою припрацьовуваністю і зносостійкістю / Є.В. Корбут, В.Ф. Лабунець, М.В. Кіндрачук, О.В. Радько, А.П. Данілов, В.В. Загребельний. № u201410946, заявл. 07.10.2014, опубл. 27.04.2015, Бюл. № 8.

19. Пат. 10014 Україна, МПК 7 C23C 8/06. Спосіб поверхневого зміцнення сталевих деталей іонно-плазмовим азотуванням у пульсуючому тліючому розряді: Ляшенко Б.А., Рутковський А.В., Мірненко В.І, Радько О.В., Національна академія оборони України. № 19782, Заявл. 19.09.06, Опубл. 15.12.06, Бюл. №12, 5 с.
20. Кіндрачук М.В., Вплив структури евтектичних плазмових покриттів на їхні триботехнічні властивості в широкому діапазоні температур / М.В. Кіндрачук // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 1994. № 4. с. 66–71.
21. Кіндрачук М.В., Вплив термоциклічної обробки на структуру і властивості плазмових покриттів із евтектичних сплавів на основі заліза / М.В. Кіндрачук, В.Є. Панарин, Ю.Н. Москаленко // Металознавство та обробка металів. К.: 1995. № 1. с. 38–45.
22. Панарин В.Є., Використання метастабільних станів у формуванні властивостей зносостійких евтектичних сплавів на основі заліза / В.Є. Панарин, М.В. Кіндрачук, І.М. Джамаль // Металознавства та обробка металів. 2006. № 3. с. 19–25.
23. Кіндрачук М.В., Вплив структури на закономірності кавітаційного зношування евтектичних покриттів / М.В. Кіндрачук, С.М. Чернега, О.І. Дудка. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 1998. № 2. с. 69–74.
24. Szczerek M., Wiśniewski M., Tribologia i Tribotechnika, Inst. Tech. i Eksploatacji, Radom 2000.
25. Dobrzański L.A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa 2002.
26. Stand F., Adamczyk J., Cieślak K., Gubata J., Maciejny A., Metaloznawstwo, Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice 1994.
27. Lawrowski Z., Tribologia. Tarcie, zużycie i smarowanie, PWN, Warszawa 1993.
28. Pashechko M., 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, no. 7–8, vol. 52, 2013, p. 469–476.

7. ŚRODKI SMARNE I ICH DODATKI

Materiały smarne stosowane są w celu zmniejszenia zużycia i zwiększenia odporności na ścieranie elementów maszyn.

7.1. Środki smarne

Głównym zadaniem środków smarnych jest zmniejszenie, a jeśli to możliwe, zapobieganie zużyciu. Zużycie to podstawowy czynnik, który negatywnie wpływa na trwałość maszyn i ich wydajność. Oprócz tych dwóch funkcji środki smarne powinny odprowadzać ciepło ze strefy tarcia, chronić powierzchnie smarowane od wpływu korozyjnego środowiska zewnętrznego, uszczelniać szczeliny pomiędzy współpracującymi elementami, usuwać z obszaru tarcia produkty zużycia, korozje i inne zanieczyszczenia, a w niektórych przypadkach wykonywać funkcje nie mające związku ze smarowaniem, na przykład przekazywać ruch w układach hydraulicznych.

Zdolność środka smarnego do wykonywania i zachowywania jego właściwości przez dłuższy czas określa się jego warunkami eksploatacyjnymi. W celu poprawy właściwości eksploatacyjnych środków smarnych, wprowadza się do nich różnego rodzaju dodatki. Środek smarny może być z dodatkami, które zmieniają jego właściwości eksploatacyjne.

7.1.1. Klasyfikacja środków smarnych

Środki smarne są klasyfikowane według stanu skupienia, rodzaju surowca, metody otrzymania i przeznaczenia.

Według stanu skupienia środki smarne można podzielić na:

- ciekłe,
- plastyczne,
- stałe,
- gazowe.

Według rodzajów surowców:

- naftowe (mineralne),
- zwierzęce,
- roślinne,
- syntetyczne.

Oleje mineralne to najczęściej oleje uzyskane poprzez destylację ropy naftowej. Lista środków smarnych ze względu na przeznaczenie jest bardzo duża. Rozróżnia się środki smarne: silnikowe, transmisyjne, przemysłowe, hydrauliczne, turbinowe, sprężarkowe, elektroizolacyjne i technologiczne do urządzeń.

7.1.2. Eksploatacyjno-techniczne wymagania dla smarów

Wysokie obciążenia i temperatury w węzłach tarcia, środowiska agresywne, para wodna, gazy powstające w procesie zużycia i stały kontakt z tlenem z powietrza niekorzystnie wpływają na jakość środka smarnego. Pracę również utrudnia szeroki zakres zmian temperatury otaczającego powietrza i obciążenia, przy których pracują elementy maszyn i urządzeń.

W ostatnich latach właściwości funkcjonalne wielu środków smarnych oceniano przede wszystkim przez ich charakterystykę lepkościowo-temperaturową oraz zdolność smarową. Na ten moment wymagania do właściwości eksploatacyjnych środków smarnych zostały znacznie rozszerzone i zintensyfikowane, co spowodowało konieczność wprowadzenia większej liczby różnych cech eksploatacyjnych środków smarnych. W ogólnym przypadku środki smarne muszą mieć następujące właściwości:

- optymalne właściwości lepkościowo-temperaturowe zapewniające ruchliwość przy niskich temperaturach i co istotne zdolność do tworzenia trwałej warstwy smarnej na powierzchniach roboczych w szerokim zakresie temperatur,
- właściwości smarne, które zapewniają zminimalizowanie tarcia i różnych rodzajów zużycia,
- wysoką odporność na utlenianie, która zapobiega znacznej zmianie składu chemicznego środków smarnych podczas ich pracy,
- właściwości myjące wpływające na zmniejszenie skłonności środków smarnych do tworzenia różnych osadów na powierzchniach roboczych oraz w układzie smarowania,
- nieprzerwany dostęp do wszystkich węzłów tarcia,
- niezawodne chłodzenie elementów ciernych i usuwanie ciepła z węzłów tarcia,
- usuwanie produktów zużycia ze strefy tarcia i ochrona tej strefy przed przenikaniem do niej szkodliwych zanieczyszczeń ze środowiska zewnętrznego,
- brak agresji korozyjnej w odniesieniu do elementów silnika i innych urządzeń, ochrona przed szkodliwym wpływem tlenu z powietrza i pary,
- możliwie wysoka odporność chemiczna, brak zdolności do utleniania w warunkach wysokich temperatur i bezpośredniego kontaktu z gorącymi elementami oraz do powstawania nagaru, warstw lakierowych i szlamu na wewnętrznej powierzchni silnika i innych urządzeń,
- właściwości antypianowe (zdolność zapobiegająca tworzeniu stabilnej i powoli spadającej piany),
- minimalna toksyczność,
- niski koszt i szeroka baza surowcowa.

Środki smarne powinny także mieć niską lotność, zdolność pieniającą i emulgującą. Nie powinny negatywnie wpływać na materiały uszczelniające, być nietoksyczne i odporne na biousszkodzenia. Nie mogą zmieniać właściwości podczas magazynowania i regeneracji, jak również być łatwe do transportu i nie powodować zanieczyszczeń środowiska.

Takie wymagania, bardzo różnorodne i sprzeczne, stają się wyjątkowo trudne do osiągnięcia podczas opracowywania niezawodnych i wydajnych środków smarnych. Powyższe wymagania można spełniać jedynie pod warunkiem, że smary te posiadają odpowiednie właściwości fizyko-chemiczne, przykładowo takie jak: lepkość, temperatura optymalnej pracy, trwałość chemiczna i inne.

7.2. Dodatki do środków smarnych

W trakcie pracy maszyn i urządzeń występują znaczne zmiany chemiczne i fizyczne środków smarnych, czyli zmiana ich struktury i właściwości mająca wpływ na własności eksploatacyjne materiałów smarnych. Aby zapobiec takim zmianom, do większości środków smarnych wprowadza się specjalne substancje i ich kompozycje. W zależności od stanu i rozpuszczalności w materiałach smarnych substancje te mają różne nazwy. Organiczne produkty rozpuszczalne w środkach smarnych są nazywane dodatkami. Są one najczęściej stosowaną grupą dodatków do materiałów smarnych. Substancje stałe nierozpuszczalne, zwykle o nieorganicznym pochodzeniu, nazywane są dodatkami antyfrykcyjnymi.

Jako dodatki stosuje się ponad 100 związków organicznych. Za pomocą dodatku można zwiększyć odporność na utlenianie materiałów smarnych, ich zdolność do smarowania, wartość bezwzględną ich lepkości, zmniejszyć zależność lepkości od temperatury, obniżyć temperaturę utwardzania (zmienić płynność), zmniejszyć korozję powierzchni metalowych, zredukować odkładanie nagaru na elementach silnika itp.

Według działania funkcjonalnego dodatki są podzielone na: przeciwutleniające, lepkościowe, myjące, dyspergujące, antyfrykcyjne, przeciwzużyciowe, antypianowe, antyzadziurawe, inhibitory korozji i inne.

Dodatki wprowadza się do środków smarnych w małych ilościach: od cząstek do kilku procent (w kompozycji ich całkowite stężenie może wynosić 15% lub więcej). Wyjątkami są lepkie dodatki, które można dodawać w ilości do 20–30%.

Główne wymagania dotyczące dodatków poprawiających zdolność do smarowania zależą od ich przeznaczenia. Na przykład antyzadziurawe dodatki powinny zwiększać wartość obciążenia przy którym występuje zatarcie, przeciwdziałać silnemu zniszczeniu powierzchni tarcia. Przeciwzużyciowe powinny eliminować zwiększenie zużycia powierzchni przy umiarkowanych obciążeniach. Antyfrykcyjne natomiast powinny zmniejszać i stabilizować tarcie.

Ponadto, dodatki muszą spełniać następujące wymagania:

- nie pogarszać właściwości fizyko-chemicznych środków smarnych,
- nie mieć wpływu destrukcyjnego na materiały konstrukcyjne,
- rozpuszczać się w środkach smarnych i zachowywać stabilność w roztworze,
- zachować swoje właściwości w warunkach eksploatacji w określonych temperaturach, a także w warunkach magazynowania,
- nie mieć ostrych zapachów, które mogłyby utrudnić stosowanie środków smarnych w zamkniętych przestrzeniach,
- nie powodować pienienia środków smarnych ani nie wpływać na pogorszenie ich zdolności emulgowania,
- podczas zapobiegania zatarciu i zmniejszeniu zużycia powierzchni muszą działać w sposób temperaturowo-selektywny.

Od charakteru oddziaływania dodatków ze sobą (w przypadku kompozycji) i oddziaływania z materiałami smarnymi polarnymi zależy akceptowalność materiałów smarnych do dodatków i wzajemne osłabienie (antagonizm) lub wzmocnienie (synergizm) funkcjonalnego działania dodatków przy wspólnym ich zastosowaniu. Działanie antagonistyczne lub synergizm dwóch dodatków zależy od ich wzajemnego oddziaływania ze sobą, na co wpływają czynniki zewnętrzne takie jak temperatura, wilgotność, itp. Przykładowo, na oddziaływanie molekuł dodatków wpływają produkty utleniania materiałów smarnych. Woda może powodować hydrolizę dodatków.

W celu zmniejszenia tarcia i zużycia oraz zapobiegania zatarciu stosowane są jako dodatki następujące substancje:

- Związki zawierające tlen: tłuszcze zwierzęce i roślinne, kwasy tłuszczowe, alkohole i ich pochodne, siarczki, produkty utleniania technicznych węglowodorów. Jako dodatki do redukcji tarcia i zużycia najbardziej skuteczne są kwasy tłuszczowe i ich estry (w tym tłuszczowe). W większym stopniu redukują one tarcie, a w mniejszym zapobiegają zacieraniu, czyli są one w zasadzie antytarciowe.
- Organiczne związki siarki i innych elementów VI grupy o różnej naturze: alifatyczne i aromatyczne siarczki, disiarczki i alkany, pochodne kwasów tiowęglowych – ksantogeny i tritiowęglany, zawierające tlenek biskksantogenaty (ksantyny), ditiolitiany, tiochidy i ich sole, tiosiarczany i ich pochodne, nienasycone węglowodory siarkowe, siarkowe tłuszcze i produkty siarkowania węglowodorów technicznych, za wyjątkiem: monosulfidów, tioalkoholów (merkaptanów) i glikolu etylenowego – biskksantogenianów, wszystkie wymienione związki zawierające siarkę stosuje się jako dodatki antyzadziurawe.
- Związki organiczne zawierające halogen, przede wszystkim zawierające chlor: chlorowane węglowodory alifatyczne (chlorowana parafina), kwasy chlorowe, tłuszcze i ich estry, chlorowane węglowodory aromatyczne,

chlorowany naftalen, benzen i fenol, chlorowane acykliczne węglowodory. Chlorowane związki są typowymi środkami zapobiegającymi powstawaniu zadziorów.

- Związki, w które wchodziłyby elementy V grupy: fosfor, arsen i antymon, ale przede wszystkim estry i sole kwasu fosforowego, kwasów fosfonowych i fosforowych są skutecznymi dodatkami przeciwzużyciowymi.
- Związki zawierające azot: aminy tłuszczowe i aromatyczne, amidy wysokomolekularne, pochodne mocznika, produkty nitrowania węglowodorów technicznych. Jako środki przeciwzużyciowe mogą służyć tylko amidy kwasów fosforowych, aminy tłuszczowe i aromatyczne oraz amidy. Amidy są stosowane jako przeciwutleniacze.
- Różne typy związków metali – związki tlenku oraz siarki, molibdenu i wolframu, koloidalne żelaza i inne, stosowane są jako środki antyzadziorowe. Sole metali i kwasów tłuszczowych, naftenowych (ołowiu, cyny, antymonu i inne) stosuje się jedynie w połączeniu ze składnikami chemicznie reaktywnymi (siarką i chlorem).
- Związki zawierające kilka aktywnych składników w molekułę oraz w kompozycji: siarka i chlor; siarka i fosfor (estry kwasu fosforowego zawierające siarkę); fosfor i chlor; siarka, chlor i fosfor; siarka, fosfor i metale (diti fosforany metali – cynk, stront, bar, antymon); siarka, fosfor i azot (sole aminowe, ditiokarbony metali cynku, ołowiu, i antymonu) stosuje się jako dodatki antyzadziorowe i przeciwzużyciowe.

Według składu chemicznego dodatki są pochodnymi różnych związków organicznych – alkilfenolów, aminów, diti fosforanów, ditiokarbaminowych, salicylowych i innych substancji.

Molekuły dodatków składają się z jednej lub z większej liczby grup polarnych i jednej lub więcej niepolarnych. Grupy polarne determinują adsorpcję powierzchniowo-aktywnych molekuł dodatków na granicy pomiędzy środkiem smarnym a metalem. Według składu chemicznego aktywnej (polarnej) grupy rozróżnia się S, P, O, Cl, N, B – dodatki. Grupy niepolarne (rodniki alkilowe, pierścienie naftenowe lub aromatyczne i ich związki) określają rozpuszczalność dodatków w środkach smarnych.

7.2.1. Dodatki depresyjne

Dodatki depresyjne (depresatory) są stosowane w celu obniżenia temperatury krzepnięcia środków smarnych zawierających węglowodory parafinowe i poprawy ruchliwości materiałów smarnych przy niskiej temperaturze. Uniemożliwiają one powstawanie sieci krystalicznej podczas krzepnięcia parafin, zmniejszając tym samym temperaturę, przy której materiał smarny zachowuje ruchliwość. Należy zauważyć, że w środkach smarnych nie zawierających węglowodorów parafinowych dodatki depresyjne nie są skuteczne.

7.2.2. Dodatki dyspergujące

Dodatki dyspergujące (środki dyspergujące) stosuje się w celu zwiększenia stabilności koloidalnej środków smarnych, utrzymywania w jego objętości zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, które gromadzą się w procesie pracy. Zapobiega to zwiększonemu tworzeniu osadów na powierzchniach roboczych i w układzie smarującym silników spalinowych.

7.2.3. Dodatki antyfrykcyjne

W celu polepszenia właściwości smarnych wykorzystywane są różne dodatki, główne z nich to: antyfrykcyjne, które wpływają na wielkość tarcia (współczynnik tarcia) elementów trących, przeciwwzuźyciowe, mające wpływ na zmniejszenie zużycia powierzchni ciernych przy umiarkowanych obciążeniach, antyzadziornowe, zapobiegające zadziornom i zatarciu powierzchni tarcia w warunkach wysokich obciążeń i wysokich temperatur.

7.2.4. Dodatki lepkościowe

Dodatki lepkościowe mają na celu poprawę właściwości temperaturowe środków smarnych, które zmniejszają nachylenie krzywych zależności lepkości od temperatury (zwiększenie indeksu lepkości). Takie dodatki pozwalają na regulację stosunku poziomów lepkości środków smarnych w niskich i wysokich temperaturach. Przyczyniają się do zmiany grubości warstwy smarnej w węzłach ciernych. W tym celu stosuje się zagęszczone dodatki polimerowe, których skuteczność jest uzależniona od rodzaju polimeru i jego masy molekularnej. Wraz ze wzrostem ostatniego, smarne działanie poprawia się, co jest określone głównie poprzez wzrost lepkości środka smarującego.

7.2.5. Dodatki antypianowe

Jako dodatki antypianowe stosuje się płynne polisiloksanowe związki silikonowo-organiczne, które nie rozpuszczają się w naftowych środkach smarnych, znajdują się w postaci fazy rozproszonej. Mechanizm działania dodatków antypianowych oparty jest na niszczeniu pęcherzy powietrza, które łączą się z rozproszonymi cząstkami polisiloksanowej cieczy. Dość skutecznym dodatkiem jest PMS-200A.

7.2.6. Dodatki docierające

W celu przyspieszenia procesów dotarcia stosuje się dodatki, które są substancjami powierzchniowo-aktywnymi zawierającymi siarkę, fosfor, chlor, kwasy tłuszczowe.

Jako dodatki docierające wykorzystywane są następujące środki: CIATIM–339, VNII NP–360. Ten ostatni jest mniej odporny na wodę niż CIATIM–339, więc w celu zwiększenia jego właściwości czyszczących dodaje się jeszcze jako dodatek sulfonian PMF.

7.2.7. Dodatki przeciwutleniające i antykorozyjne

Przeciwutleniające dodatki (inhibitory) mają na celu zahamowanie procesów utleniania materiałów smarnych w silniku i innych urządzeniach. W wyniku działania tych dodatków zmniejsza się intensywność procesów korozyjnych oraz szybkość powstawania różnych związków, które powodują utlenianie węgla w materiałach silnika.

Antykorozyjne dodatki wykonują zasadniczo jedną funkcję – zapobieganie korozji stopów antyfrakcyjnych tworząc na powierzchni elementów tarcia warstwę ochronną. Agresywność korozyjna środków smarnych zależy od składu kwasów naftenowych i ich struktury oraz od skłonności środka smarnego do powstawania kwasów karboksylowych i tlenokarboksylowych podczas jego stosowania w silniku i innych urządzeniach. Mechanizm działania dodatków przeciwutleniających polega na tym, że hamują one proces utleniania węglowodorów w początkowym etapie (ze względu na dezaktywację powstających związków) i w tym samym czasie zatrzymują proces utleniania w dalszych etapach rozwoju, zmniejszając stężenie wodoronadtlenków w węglowodorze utlenionym.

7.2.8. Inne rodzaje dodatków

Oprócz rozważanych dodatków używane są antyseptyczne, adhezyjne i wielofunkcyjne dodatki. Antyseptyczne (biocydne) dodatki stosuje się w celu zapobiegania powstania i rozmnażania się bakterii oraz grzybów w materiałach smarnych. Adhezyjne dodatki zwiększają lepkość oraz niepełność materiałów smarnych. Są to substancje polarnie czynne, przykładowo tłuszcze zwierzęce lub polimery wysokomolekularne i sopolimery.

Wielofunkcyjne dodatki. Większość dodatków może wykonywać kilka różnych funkcji jednocześnie ze względu na tworzenie warstwy ochronnej zapobiegającej zużyciu powierzchni trących, a jednocześnie zmniejszenie intensywności przepływu procesów korozji. Mogą też poprawiać inne właściwości materiałów smarnych. Na przykład, dialkilditiofosfaty cynku i baru łączą właściwości dodatków przeciwsuzyjących, przeciwutleniających, antykorozyjnych i detergentowych.

Literatura

1. Ахматов А.С., Молекулярная физика граничного трения / Ахматов А.С. . М.: физматиздат, 1963, 472 с.
2. Костецкий Б.И., Трение, смазка и износ в машинах / Б.И. Костецкий. К.: Техника, 1970, 396 с.
3. Трение, изнашивание и смазка: Справочник. В 2-х кн. / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. М.: Машиностроение, Кн. 1, 1978, 400 с.
4. Заславский Ю.С., Механизм действия противоизносных присадок к маслам / Ю.С. Заславский, Р.Н. Заславский. М.: Химия, 1978, 224 с.
5. Бакли Д., Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии / Д. Бакли. М: Машиностроение, 1986, 360 с.
6. Чичинадзе А.В., Материалы в триботехнике нестационарных процессов /А.В. Чичинадзе, Р.М. Матвиевский, Э.Д. Браун. М.: Наука, 1986, 248 с.
7. Гуреев А.А., Химмотология / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи. М.: Химия, 1986, 367 с.
8. Справочник по триботехнике: в 3-х томах. Т. 2: Смазочные материалы, техника смазки, опоры скольжения и качения / Под общ.ред. М. Хебды, А.В. Чичинадзе. М.: Машиностроение, 1990, 416 с.
9. Розенберг Ю.А., Влияние смазочных масел на долговечность и надежность деталей машин / Ю.А. Розенберг. М.: Машиностроение, 1970, 312 с.
10. Венцель С.В., Применение смазочных масел в двигателях внутреннего сгорания / С.В. Венцель. М.: Химия, 1979, 240 с.
11. Szczerek M., Wiśniewski M., Tribologia i Tribotechnika,. Inst. Tech. i Eksploatacji, Radom 2000.
12. Dobrzański L.A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa 2002.
13. Lawrowski Z., Tribologia. Tarcie, zużycie i smarowanie, PWN, Warszawa 1993.

8. BIOTECHNOLOGICZNE ŚRODKI ZWIĘKSZENIA ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE ELEMENTÓW MASZYN

W większości przypadków węzły tarcia maszyn i mechanizmów pracują w warunkach jednoczesnego oddziaływania czynników zewnętrznych (prędkość przepływu, obciążenie, temperatura otoczenia, drgania, promieniowanie itd.), które powodują rozwój niestabilnych procesów tarcia i przyczyniają się do intensyfikacji działań niepożądanych na powierzchniach roboczych elementów tribosystemów.

8.1. Mikrobiologiczna modyfikacja powierzchni węzłów tarcia

Głównym warunkiem dla stabilnej pracy węzła tarcia jest tworzenie tak zwanej warstwy roboczej lub warstwy struktur wtórnych, która chroni powierzchnie materiału podstawowego przed szczepianiem i zużyciem, w tym katastroficznym.

Tworząc w warstwach powierzchniowych materiału pewny stan strukturalno-fazowy i energetyczny można celowo zmieniać właściwości funkcjonalne materiałów. Jest to możliwe dzięki utworzeniu powłoki lub odpowiednich warstw barierowych na powierzchni, które zapewniają istnienie optymalnego stanu termodynamicznego. Każdy stabilny stan strukturalno-fazowy istnieje przez dość krótki czas, przechodząc na nowy poziom niestabilności w wyniku procesów, które zwiększają łączną entropię i odpowiednio zmniejszają energię swobodną materiału. W rezultacie występuje kolejne przejście do stanu quasi-stabilnego. Ważnym jest stworzenie warunków w których będą występować te przejścia z najniższą częstotliwością, ponieważ powstawanie i istnienie systemów, zdolnych do samoorganizacji jest bezpośrednią konsekwencją nierównoważności.

W systemach otwartych z współdziałaniem mikroprocesów podczas oddziaływania współbieżnych przepływów energii i materii powstają procesy uporządkowania, którym towarzyszy spadek entropii i tworzenie struktur rozpraszających. W żywej i nieożywionej materii zjawisko to jest uzasadnione fizycznie i ma wartość praktyczną.

Tarcie jest procesem przekształcania zewnętrznej entropii mechanicznej w energię wewnętrzną. Prawidłowości tej transformacji determinowane są kinetyką procesów, strukturą materiałów tribosystemów i działaniem środowiska fizyko-chemicznego.

Tribosystem należy do szerokiej klasy otwartych systemów termodynamicznych, które wymieniają się energią i materią ze środowiskiem zewnętrznym.

Fundamentalne zasady tribologii odpowiadają pierwszemu i drugiemu prawu termodynamiki.

Zgodnie z pierwszym prawem termodynamiki praca sił tarcia A_{tr} zamienia się głównie w ciepło Q i częściowo gromadzi się w materiałach tribosystemu ΔE .

$$A_{tr} = Q + \Delta E$$

Badania bilansu energetycznego tarcia przy pomocy precyzyjnej kalorymetrii umożliwiło ustalenie, że od warunków tarcia zależy nie tylko całkowita wartość pracy tarcia A_{tr} , ale także stosunek pomiędzy jego głównymi składnikami: ilością zmagazynowanej energii ΔE i ilością uwolnionego ciepła Q . Stosunek ten charakteryzujący się efektywnością tribosystemu jest określony przez wartości normalnego obciążenia P , prędkości V , wektora parametrów (właściwości materiałów, środowiska, temperatury itp.):

$$\frac{\Delta E}{Q} = f(P, V, \vec{C})$$

Głównym składnikiem bilansu energetycznego tarcia jest ilość zmagazynowanej energii ΔE . Wartość ΔE w decydujący sposób przyczynia się do powstawania sił tarcia. Wykorzystywana jest na tworzenie nowych faz i określa wielkość i charakter ich późniejszego zniszczenia. Analiza zasad bilansu energetycznego połączona jest z analizą zmian struktury i składu chemicznego na powierzchni tarcia. Wszystkie procesy tarcia są wynikiem dwóch najważniejszych zjawisk: aktywacji (zwiększenie energii swobodnej materiałów tribosystemu) i pasywacji (jej zmniejszenia).

Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki, entropia (S) rośnie w systemach zamkniętych. Jednak w układach otwartych w pewnych warunkach oddziaływania źródeł energii i substancji występują procesy uporządkowania energii odpowiadającej za spadek entropii i tworzenie struktur rozpraszających, które ulegają samoorganizacji. Tworzenie struktur w przyrodzie żywej i nieożywionej uzasadnione jest fizyką teoretyczną i ma duże znaczenie w technice.

Jednym z najważniejszych osiągnięć współczesnej fizyki w ostatnich latach jest ustalenie, że stan samoorganizacji w układach otwartych jest taki sam fundamentalny jak spontaniczna transformacja systemów zamkniętych w stan równowagi z maksymalną entropią. Dzięki samoorganizacji materiały i systemy są podobne do żywych organizmów, co otwiera nowe możliwości na rozwój nauki i technologii. W ten sposób możliwość uzyskania samoorganizacji nie jest unikalna, ponieważ realizowane są warunki stabilności i metastabilności materiałów, których jest znacznie więcej, niż znajdujących w stanie równowagi.

Zjawisko strukturalnej adaptacji przy tarcu jest szeroką gamą wyjątkowo interesujących przejawów samoorganizacji. Ponieważ tribosystem jest otwartym nieliniowym systemem, ma on praktycznie nieograniczone możliwości wymiany masy z otoczeniem. Możliwości realizacji szerokiego zakresu procesów fizycznych i chemicznych oraz mechanizmu strukturalnego ponownego

uporządkowania materiałów konstrukcyjnych są utworzone tak, żeby wytwarzanie entropii i energii rozpraszania było jak najmniejsze. W rzeczywistości na powierzchniach ciernych tworzą się nowe fazy (wskutek wymiany z otoczeniem oraz przemian strukturalnych i chemicznych) – tarcie jest procesem tworzącym nowe materiały, które są odporne na zniszczenie w procesie pracy tribosystemów.

Wiele węzłów ciernych pracuje w bardzo trudnych warunkach. W tych przypadkach, wysoką niezawodność i trwałość węzła tribologicznego zapewniają samoorganizujące struktury wtórne, które powstają w procesie tarcia. W większości przypadków są to złożone związki zawierające tlen. Jako aktywny składnik środowiska, tlen wpływa na fizyczne i chemiczne przekształcenia warstw powierzchniowych metali przy tarcu.

Oprócz tlenu na procesy tarcia i zużycia wpływają takie substancje czynne jak siarka, fosfor i chlor. Stanowią one część substancji powierzchniowo-aktywnych i chemicznie aktywnych, stosowanych jako dodatki do olejów, które zwiększają ich antyfrykcyjność, właściwości przeciwzużyciowe i zapobiegają procesom szepiania. Elementy te są składnikami struktur wtórnych, które powstają podczas tarcia i zużycia.

Tak więc, główną metodą zwalczania zużycia elementów trących nadal jest stosowanie modyfikacji smarów poprzez wprowadzenie różnego rodzaju związków zawierających w swej strukturze siarkę, fosfor lub chlor. Jednakże, takie metody modyfikacji smarów oprócz pozytywnych wyników mają również wady, które są określone przez znaczne zużycie powierzchni ciernych, naruszenie integralności obszaru rzeczywistego kontaktu, zmniejszenie odporności na zmęczenie.

Aby spełnić wszystkie rosnące wymagania dotyczące właściwości eksploatacyjnych materiałów tribosystemów należy poszukiwać nowych i bardziej zaawansowanych materiałów oraz metod mających na celu poprawę trwałości powierzchni roboczych w celu zwiększenia niezawodności i trwałości węzłów tarcia. W tym kontekście obiecujące jest tworzenie warstw ochronnych (struktur wtórnych) przy pomocy biotechnologii, a mianowicie biotechnologii mikrobiologicznej.

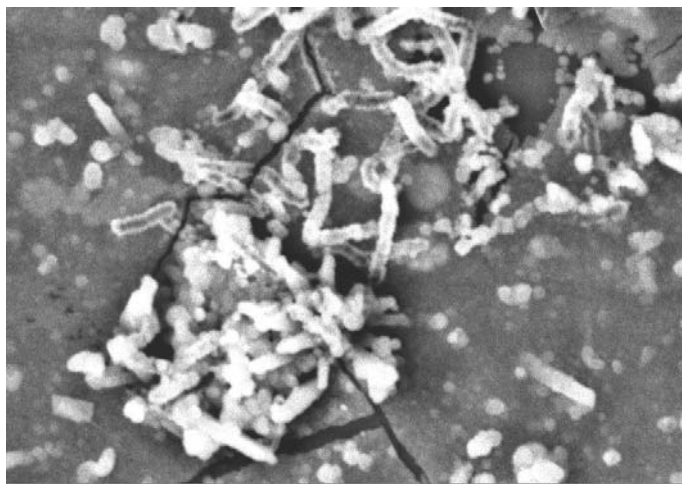
Grupy mikroorganizmów, które mogą się wiązać, metabolizować i tworzyć kolonie asocjacyjne z innymi organizmami, nazywa się biofolią. Uważa się, że jest ona bardzo uporządkowana, zdolna do samoorganizacji struktury biologicznej, której działania mają na celu optymalizację ich żywotnych funkcji. Biofolie są szeroko rozpowszechnione. Są nimi przykładowo powierzchnie kamieni w środowisku wodnym, rizosfera i ferosfera, zanieczyszczenia rur medycznych i cewników, mikroflora płytki nazębnej.

Historycznie, badania interdyscyplinarne z dziedziny nauk materiałoznawstwa i mikrobiologii poświęcone były głównie badaniu mechanizmów korozji mikrobiologicznej.

Dzisiaj ponad 50% wszystkich uszkodzeń korozyjnych materiałów nieorganicznych jest związane z działaniem mikroorganizmów.

Wykorzystując nowoczesne metody badań naukowcy doszli do wniosku, że biofolie stanowią złożoną, uporządkowaną grupę, która tworzy tak zwane mikrokolonie. Kolonie wewnątrz są przenikane przez kanały i przepływy przeznaczone do krążenia składników odżywczych, metabolitów, gazów, cząsteczek sygnalizacyjnych i innych.

Mikroorganizmom wystarczy wstępnie zmodyfikować powierzchnię i przyłączyć się do niej, aby utworzyć w pełni funkcjonalną biofolię. Według badań Characklisa rozwój biofolii wynika z interakcji wielu procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych. Łączenie bakteryjne (adhezja do powierzchni stałych w systemach wodnych) jest złożoną interakcją między mikroorganizmami, substratem stałym i fazą ciekłą (Rys. 8.1). Na proces adhezji wpływają różne czynniki, takie jak białka powierzchniowe, egzopolimery, hydrofobowość powierzchni komórek, ładunek elektryczny i ruchliwość komórkowa. Aktywność biofolii jest dość wysoka w porównaniu z mikroorganizmami żyjącymi w wodzie i swobodnie przenoszącymi się prądami wodnymi.



Rys.8.1. Łączenie do powierzchni mikroorganizmów siarki D. Desulfuricans, które są jednym z czynników biokorozji

Następnie odbywa się metabolizm i dystrybucja dołączonych komórek – tworzenie biofolii. Tak więc według Costertona ilość bakterii na 1 cm³ powierzchni substratu jest prawie 200 razy większa niż w 1 cm² płynu otaczającego powierzchnię.

Łączeniu bakterii do powierzchni stałej sprzyja także zmiana na poziomie genetycznym, co powoduje zmiany w ich fizjologii. Bakterie z rodzaju

Pseudomonas, zaczynają produkować struktury ekzopolisakcharowe, co przyczynia się do większego przyłączania komórek do substratu.

Oprócz tych metabolitów jak egzopolisachary, komórki bakterii zdolne są produkować białka, lipopolisacharydy, siarczki itp.

Biorąc pod uwagę grupy bakterii zawierające siarkę należy zauważyć ich bezpośrednie zaangażowanie w tworzeniu naturalnego siarczku, złoż siarki, wód siarkowodorowych. Tak więc, *Thiobacillus ferrooxidans* uzyskuje energię wskutek utleniania siarczanu żelaza. Bakterie *Thiobacillus Thioparus* zdolne są do tworzenia elementarnej siarki, która osadza się na powierzchni metalu i zwiększa jej heterogeniczność dzięki tworzeniu się odpowiednich ośrodków.

Aby udowodnić zasadniczą możliwość modyfikacji powierzchni materiałów stosowanych w tribologii w Narodowym Lotniczym Uniwersytecie wraz z Instytutem Mikrobiologii i Wirusologii NAN Ukrainy przeprowadzono badania, którego istota jest następująca.

Na stalowe próbki nanoszono powłoki detonacyjne dwóch typów:

- stop samofluszujący (Ni-Cr-Si-B),
- ceramikę tlenkową ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$).

Na powierzchni powłoki zastosowano grawerowanie laserowe, co daje możliwość stworzenia rozwiniętej mikropowierzchni, która zwiększa utrzymywanie się wytwarzanych substancji mikrobiologicznych. Powłoki detonacyjne tych kompozycji były wybierane w oparciu o ich wysoką odporność na ścieranie i korozję oraz szerokie zastosowanie w technologiach wzmacniających.

Modelami obiektowymi w tym eksperymencie były bakterie *Thiobacillus thioparus*, *Stenotrophomonas maltophilia*, a także asocjacja tych mikroorganizmów.

W trzydobową kulturę bakterii *Thiobacillus Thioparus* wyhodowaną w środowisku Beyerincka, wprowadzano fragmenty próbek z powłokami i wytrzymywano je w termostacie (w temperaturze 28°C przez trzydzieści dni).

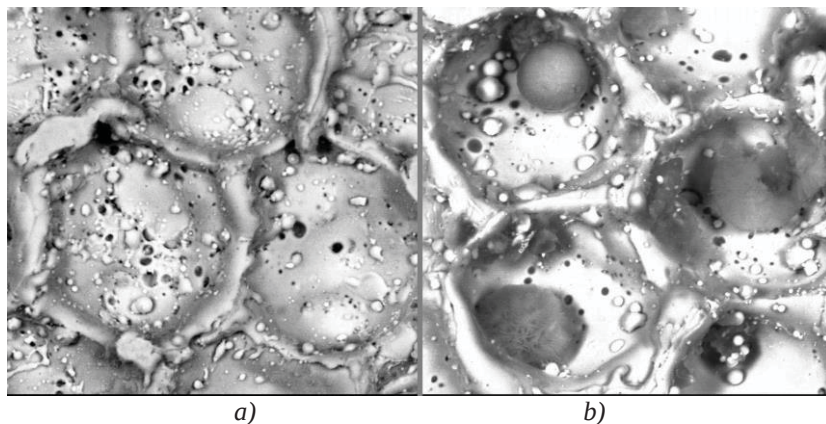
Dla *Stenotrophomonas maltophilia*, przygotowano zawiesinę o stężeniu 1×10^6 komórek/mol i wprowadzono do środowiska Beyerincka, wzbogaconego 1% maltozy. Próbkę z powłoką umieszczono w płynie hodowlanym i przetrzymywano przez trzydzieści dni w temperaturze 28°C.

Kultura asocjacyjna składała się z kultur *T. Thioparus* i *S. Maltophilia* o stężeniu odpowiednio 1×10^3 i 1×10^5 cl/mol. Następnie ich hodowla odbywała się w tym środowisku w obecności próbki z powłoką (w temperaturze 28°C).

Liczbę wzrostu bakterii planktonicznej formy określono stosując metodę głębokiego siewu na pożywnym podłożu agarowym MPA i TSA.

Wyniki badań z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej folii żelowych (Rys. 8.2) wskazują na to, że na powierzchni metalowej możliwe jest tworzenie struktur zawierających siarkę (do 2% siarki). Powstanie folii biopolimerowych tworzonych przez czyste i powiązane kultury bakteryjne, umożliwi formowanie

struktur wtórnych dla celów tribotechnicznych poprzez bakterię biotechnologię.



Rys.8.2. Struktury bakteriogenne zawierające fosfor, uformowane w śladach grawerowania laserowego na powierzchni powłoki detonacyjnej samofluszującej Ni-Cr-Si-B-Fe (zdjęcia przed (a) i po (b) inkubacji)

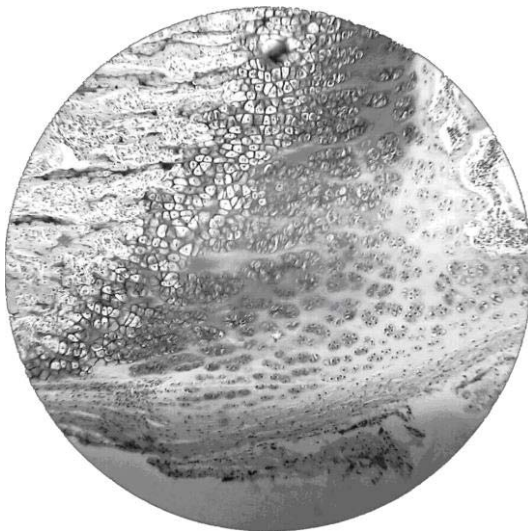
8.2. Materiały biotechnologiczne

W związku z szybkim rozwojem naukowo-technicznym materiałom konstrukcyjnych stawia się coraz wyższe wymagania. Stymuluje to poszukiwanie nowych materiałów o określonych fizycznych, technicznych i mechanicznych właściwościach. Ograniczone to jest warunkami ekonomicznymi, wzrostem cen surowców naturalnych, a zwłaszcza złożonością i zwiększeniem kosztów produkcji. Wszystko to stwarza nowe wyzwania dla naukowców wymagające zupełnie nowych, oryginalnych, a czasem niestandardowych rozwiązań. Obejmują one poszukiwanie i rozwój materiałów biotechnologicznych.

Materiały biozgodne obejmują te, które nie są odrzucane przez żywy organizm. Szczególnie trudne są do znalezienia materiały przydatne do protezowania organów układu sercowo-naczyniowego. W procesie funkcjonowania są one narażone na działanie krwi i dlatego nie powinny powodować jej krzepnięcia, powstawania zakrzepów, uszkodzenia komórek krwi itp. Obecnie są materiały, które w pełni spełniają wymagania protez chirurgii sercowo-naczyniowej. Ale wiele materiałów jest używanych z dużym lub mniejszym sukcesem.

Uszkodzone naczynia krwionośne zastępuje się chemicznie stabilnymi polimerami, takimi jak polipropylen, poliuretan, lawson, fluoroplasty. Dobrą kompatybilność z krwią ma alotropowa modyfikacja węgla (karbon). Przeshkodą powstawania zakrzepów krwi są rurki polimerowe, powleczone wewnątrz i na zewnątrz karbonem i stosowane zamiast uszkodzonych żył.

Materiały, z których wykonywane są protezy oprócz biokompatybilności muszą mieć wystarczającą wytrzymałość. Do tej grupy materiałów należą: stal nierdzewna, szkło, ceramika oraz tytan i jego stopy. Wadą materiałów metalowych jest dyfuzja elementów do tkanki kostnej i rozwój tak zwanej metalozy, co prowadzi do "poluzowania" protez lub szpilek w obszarach montażowych. Zazwyczaj okres trwałości protez z metalu nie przekracza 20 lat. Aby zapobiec dyfuzji elementów z protez metalowych do tkanki kostnej, na ich powierzchnię nakłada się powłoki ceramiczne (Rys. 8.3).



Rys.8.3. Mikrofotografia cienkiego ściecia kości szczurów, po lewej – staw kolanowy

W przypadku protetyki zębów i szczęk wykorzystuje się materiały wykonane na bazie fosforanu wapnia – posiadają one skład chemiczny najbardziej zbliżony do naturalnej kości. Jako protetykę kości czaszki stosuje się płytki z fluoroplastem.

Aby pokryć poparzone części ciała, używane są sztuczne skóry wykonane ze sztucznych polimerów, takich jak keratyna i cytozyna.

Chirurdzy używają nici jedwabiu, włosów i ketgutu (cienkich pasków z jelit owiec i cieląt) aby zszyć krawędzie ran i uszkodzone naczynia krwionośne. Charakterystyczną cechą jest to, że ketgut jest bardzo dobrze wchłaniany w ciele człowieka, a ten proces kończy się całkowitym uzdrowieniem rany.

W celu zapewnienia długotrwałego wpływu leków na oczy pacjenta, w przeciwieństwie do łatwo psujących się kropli, stosuje się medyczne folie do oczu wykonane na bazie polimerów rozpuszczalnych w wodzie. W wielu przypadkach pozwalają uniknąć bolesnych zastrzyków.

W chirurgii stosuje się specjalne chirurgiczne folie antyseptyczne przyklejone do zabarwionej, przezroczystej błony, nakładane bezpośrednio na

skórę pacjenta, które otrzymane są ze specjalnych polimerowych roztworów błonotwórczych.

Aby połączyć krawędzie rany i naciąć tkanek w różnych narządach – płucach, wątrobie i nerkach – używa się kleju chirurgicznego cyjanoakrylu, który szybko zatrzymuje krwawienie. Jest on używany w chirurgii oka i laryngoskopii.

Literatura

1. Поверхностная прочность материалов при трении, Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, А.К. Караулов и др., К.: Техника, 1976, с. 296.
2. Пашечко М.И., Самоорганізація поверхні при зношуванні та корозії, М.И. Пашечко, З.А. Дурягина, Металознавство та обробка металів, 1992, № 5, с. 26–35.
3. Ребиндер П.А., Влияние поверхностно-активной среды на граничное трение и износ, П.А. Ребиндер, Г.И. Епифанов, Развитие теории трения и изнашивание, М.: АН СССР, 1957, с. 182–184.
4. Виноградов И.Э., Противоизносные присадки к маслам, И.Э. Виноградов, М.: Химия, 1972, с. 272.
5. Особливості технології модифікації поверхонь деталей вузлів тертя з використанням біоплівки на легких сплавах / В.М. Шмаров, Р.Я. Белєвцев, О.В. Семков, В.Ф. Лабунець, Проблеми тертя та зношування, 2014, Вип. 2 (63), с. 80–83.
6. Микробная коррозия и ее возбудители, Е.И. Андреюк, В.И. Билай, Э.З. Коваль, И.А. Козлова, К.: Наукова думка, 1980, с. 288.
7. Микробная модификация поверхности материалов, А.П. Кудрин, В.Ф. Лабунец, В.П. Лазарев и др., Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2005, № 5 (17), с. 68–75.
8. Уварова І.В., Біосумісні матеріали для медичних виробів, І.В. Уварова, В.Б. Максименко, К.: КІМ, 2013, с. 232.
9. Marciniak J., Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
10. Kubiński W., Materiałoznawstwo. Tom 2. Materiały do określonych zastosowań w różnych dziedzinach techniki, Wydawnictwo AGH, Kraków 2011.

9. PODEJMOWANIE DECYZJI WIELOKRYTERIALNYCH W BADANIACH TRIBOLOGICZNYCH

W trakcie prowadzenia badań z zakresu eksploatacji maszyn i tribologii często mamy do czynienia z sytuacją, gdy wyniki pomiarów wielu różnych parametrów różnią się od siebie. Niektóre mierzone wartości wzrastają a inne maleją (często w różnych jednostkach). Stwarza to problemy we właściwym interpretowaniu wyników w przypadku, gdy dążyliśmy do otrzymania najkorzystniejszych wartości wszystkich analizowanych parametrów. W takich przypadkach należy zastosować analizę i ocenę wielokryterialną. Przykładem z obszaru badań tribologicznych jest konieczność porównania właściwości opracowanych stopów eutektycznych o różnym składzie chemicznym reprezentujących utworzoną rodzinę stopów i wybrania tych, które charakteryzują się najlepszymi właściwościami. Porównanie takie będzie wymagało jednoczesnego uwzględnienia wielu wartości wyznaczonych charakterystyk dla każdego z opracowanych stopów. Obecnie nie istnieje jednolita teoria pozwalająca na opisanie właściwości stopów eutektycznych na podstawie ich składu chemicznego. Taka sytuacja zazwyczaj prowadzi naukowców do opracowania rodziny stopów eutektycznych zbudowanych na jednolitej bazie pierwiastków, ale z różnymi dodatkami stopowymi i to zarówno w odniesieniu do zastosowanych pierwiastków, jak i ich zawartości w konkretnych stopach. Tak więc dochodzimy do zagadnienia oceny wielokryterialnej, a więc porównywania przebadanych w eksperymencie tribologicznym opracowanych stopów przy zastosowaniu wektorowych wskaźników jakości. Aby tego dokonać należy zbudować zadanie optymalizacji wielokryterialnej dla rozpatrywanego przypadku badawczego oraz dobrać właściwe metody do oceny uzyskanych wartości. Optymalizacja wielokryterialna może być prowadzona z wykorzystaniem technik komputerowych.

9.1. Sformułowanie zadania optymalizacji wielokryterialnej

Ogólnie problem optymalizacji wielokryterialnej można sformułować następująco: znaleźć wektor zmiennych decyzyjnych

$$\mathbf{x}^* = [x^*_1, x^*_2, \dots, x^*_m]^T \quad (1)$$

taki, który optymalizuje funkcję wektorową

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = [F_1(\mathbf{x}), F_2(\mathbf{x}), \dots, F_n(\mathbf{x})]^T \quad (2)$$

i spełnia narzucone ograniczenia

$$\underline{x_i} \leq x_i \leq \bar{x_i} \quad (3)$$

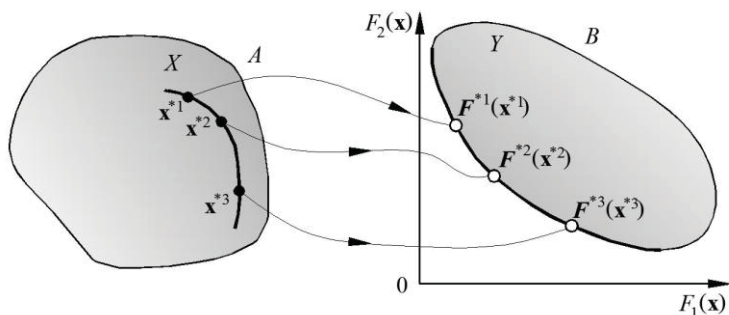
$$h_l(x) = 0, \quad l = 1, 2, \dots, s \quad (4)$$

$$g_l(x) \leq 0, \quad l = s + 1, \dots, p$$

gdzie:

$i = 1, 2, \dots, m$ zbiór indeksów zmiennych decyzyjnych,
 $j = 1, 2, \dots, n$ zbiór indeksów kryteriów.

Analizowany obiekt jest opisywany przez zmienne decyzyjne, które podlegają zmianom w procesie optymalizacji, oraz przez parametry – wielkości ustalone wcześniej (przyjęte założenia projektowe) pozostające jako stałe w całym procesie optymalizacyjnym. Zmienne decyzyjne określone są w m -wymiarowej przestrzeni zmiennych decyzyjnych $A \subset R^m$. Obszar rozwiązań dopuszczalnych X wyznaczają ograniczenia nałożone na zmienne decyzyjne i stanowi część przestrzeni zmiennych decyzyjnych (Rys. 9.1).



Rys. 9.1. Odwzorowanie obszaru dopuszczalnego X w obszar celów Y , ● – rozwiązanie niezdominowane, ○ – ocena rozwiązania niezdominowanego

Ograniczenia występujące w zadaniu optymalizacji wielokryterialnej można podzielić na brzegowe oraz zachowawcze. Ograniczenia brzegowe występują w postaci jawnej i są nakładane na elementy wektora zmiennych decyzyjnych, zależność (3). Ograniczenia zachowawcze są zależnościami pomiędzy zmiennymi decyzyjnymi oraz parametrami, i mogą przyjmować postać równości lub nierówności, zależność (4). Nałożone ograniczenia mogą okazać się ograniczeniami istotnymi (ich pominięcie w rozwiązywaniu zadania optymalizacji zmienia zbiór rozwiązań dopuszczalnych X) albo nieistotnymi (eliminacja ich nie przyczynia się do zmiany zbioru X), aktywnymi (dla danego rozwiązania x^* jest ono spełnione jako równość) albo nieaktywnymi (w tym przypadku mamy do czynienia z nierównościami ostrymi).

Składowa funkcji wektorowej $F_j(x)$, zwana często funkcją celu, wskaźnikiem jakości lub kryterium, jest zazwyczaj wyrażeniem matematycznym opisującym wybraną właściwość optymalizowanego obiektu. Oceny wariantów zmiennych decyzyjnych określone są w n -wymiarowej przestrzeni kryterialnej $B \subset R^n$, zaś obszar ocen rozwiązań dopuszczalnych (inaczej – obszar celów) oznaczono na rysunku 9.1 jako Y .

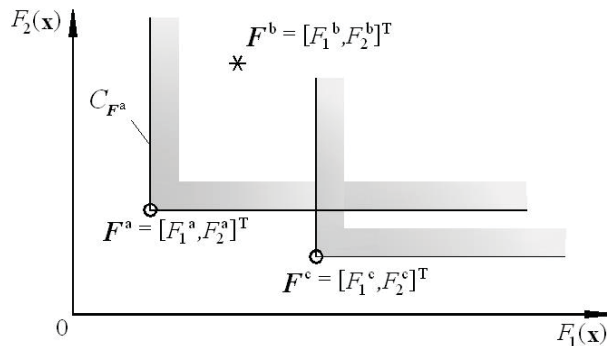
Ocena jakości rozważanych rozwiązań zawsze dokonywana jest w przestrzeni kryterialnej. Cechą charakterystyczną zadań optymalizacji wielokryterialnej jest występowanie zazwyczaj wielu rozwiązań niezdominowanych, które w sensie matematycznym są rozwiązaniami równoprawnymi. Rozwiązanie niezdominowane (nazywane również rozwiązaniem optymalnym w sensie Pareto – jako pierwszy zajął się tą problematyką) to takie rozwiązanie, dla którego nie można znaleźć rozwiązania, które miałoby lepsze wszystkie składowe wektora kryteriów przy zachowaniu istniejących ograniczeń. Zapis formalny przy minimalizacji wszystkich składowych wektora kryteriów jest następujący: element $x^* \in X$ jest nazywany rozwiązaniem optymalnym w sensie Pareto wtedy i tylko wtedy, gdy w zbiorze X nie istnieje taki element x^- , że dla każdego $j \in J$

$$F_j(x^-) \leq F_j(x^*) \quad (5)$$

oraz istnieje $p \in J$, takie że

$$F_p(x^-) > F_p(x^*) \quad (6)$$

Do wyznaczenia rozwiązań niezdominowanych stosuje się relacje porządku częściowego określone przez stożek n -wymiarowy. Działanie stożka dominacji dla przypadku dwukryterialnej minimalizacji pokazano na rysunku 9.2.



Rys. 9.2. Ilustracja relacji mniejszości określonej przez stożek dodatni według relacji porządku częściowego w dwuwymiarowej przestrzeni: $\circ$ – oceny niezdominowane, $*$ – ocena zdominowana

Na rysunku 9.2 przedstawiono elementy F^a , F^b i F^c w dwuwymiarowej przestrzeni kryterialnej. Elementy F^a i F^c nie eliminują się wzajemnie – w ich stożkach dominacji nie znajdują się wymienione elementy. Natomiast element F^b należy do stożka dominacji umieszczonego w F^a i jest przez niego zdominowany, a więc nie należy do podzbioru ocen niezdominowanych. Ostatecznie z trzech elementów F^a , F^b i F^c do podzbioru ocen niezdominowanych należą elementy F^a oraz F^c .

9.2. Opis opracowanych metod oceny wielokryterialnej

Problematykę wykorzystania metod optymalizacji wielokryterialnej w poszukiwaniu rozwiązań o najlepszych właściwościach podejmowało wielu autorów już w latach 80. Ta problematyka jest wciąż rozwijana przez wielu autorów i różne środowiska naukowe. Analizę i zbiorcze zestawienie prac podejmujących problematykę wspomagania procesów podejmowania decyzji wielokryterialnych można znaleźć w wielu pracach zamieszczonych na końcu rozdziału. W prezentowanej pracy pokazano zasadę działania dwóch oryginalnych metod.

Do przeprowadzenia oceny wielokryterialnej zastosowano dwie metody: *Metodę Wyznaczania Rozwiązań Kompromisowych* oraz *Metodę Przedziałów Nierozróżnialności*. Obie metody działają w dyskretnej przestrzeni ocen na skończonym zbiorze ocen rozwiązań niezdominowanych.

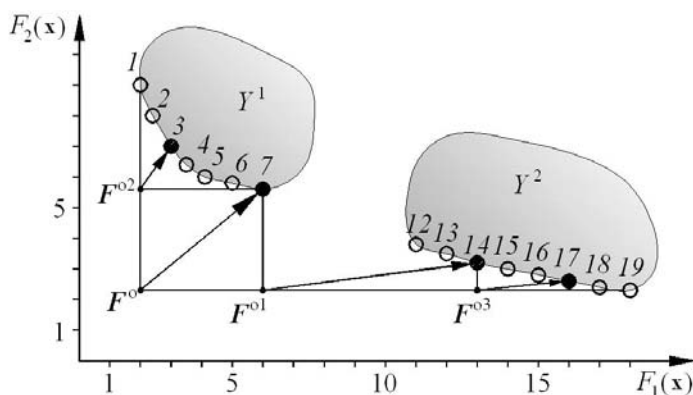
Pierwsza z tych metod pozwala na wyznaczenie podzbioru rozwiązań kompromisowych (najlepszych) przy zastosowaniu różnych preferencji dla ważności przyjętych kryteriów optymalizacji. Do wyznaczenia rozwiązań kompromisowych w przestrzeni kryterialnej zastosowano funkcję dystansową z normą Czebyszewa gdy $\mathbf{r} \rightarrow +\infty$, co prowadzi do powstania zadania optymalizacji przedstawionego jako zależność

$$\rho[\mathbf{F}(\mathbf{x})] = \min_{k \in N} \max_{j \in J} \left\{ \omega_j \frac{|F_j^o(\mathbf{x}) - F_j^k(\mathbf{x})|}{|F_j^o(\mathbf{x})|} \right\} \quad (7)$$

gdzie:

- ω_j – „waga” j -tego kryterium oceny, $\sum_{j=1}^n \omega_j = 1$,
- $j = 1, 2, \dots, n$ – zbiór indeksów rozpatrywanych kryteriów,
- $k = 1, 2, \dots, p$ – zbiór indeksów rozpatrywanych wariantów (rozwiązań niezdominowanych),
- $F_j^o(\mathbf{x})$ – j -ta składowa punktu idealnego (uzyskiwana przy minimalizacji osobno każdego ze składowych wektora kryteriów),
- $F_j^k(\mathbf{x})$ – j -ta składowa wektora kryteriów wariantu k .

Zastosowanie normy Czebyszewa tworzy ostatecznie metodę zwaną metodą min-max z wagami. W myśl tej koncepcji najlepsze rozwiązanie kompromisowe to takie, które powoduje, że maksymalne odchylenia od punktu idealnego są możliwie najmniejsze dla wszystkich składowych wektora kryteriów. Metoda min-max reprezentuje więc strategię pesymisty, przyjmując założenie, że rozwiązanie jest tak mocne, jak jej najsłabszy element. Wprowadzenie w zależność (7) współczynnika α pozwala decydentowi na uzyskanie rozwiązań kompromisowych, które będą, w pewnym stopniu, uwzględniały własne preferencje dla poszczególnych składowych wektora kryteriów. Opracowana *Metoda Wyznaczania Rozwiązań Kompromisowych* charakteryzuje się również tym, że po znalezieniu pierwszej oceny rozwiązania kompromisowego proces poszukiwania jest kontynuowany dalej, przez wprowadzenie procedury wyznaczania nowych punktów referencyjnych (operacja krzyżowania) zastępujących wektor idealny $F^0(x)$ w zależności (7). Procedurę znajdowania kolejnych rozwiązań kompromisowych przedstawiono na rysunku 9.3.



Rys. 9.3. Ilustracja wyznaczania wektora idealnego – F^0 (•), ocen rozwiązań kompromisowych (•) oraz nowych punktów referencyjnych: F^{o1} , F^{o2} , F^{o3} (•)

Druga z tych metod – *Metoda Przedziałów Nierozróżnialności*, pozwala na eliminację rozwiązań niezdominowanych, gdy wartości wskazanych kryteriów różnią się w granicy dokładności (wyrażonej wartością PN w procentach) metody badawczej zastosowanej do wyznaczenia wartości tych kryteriów.

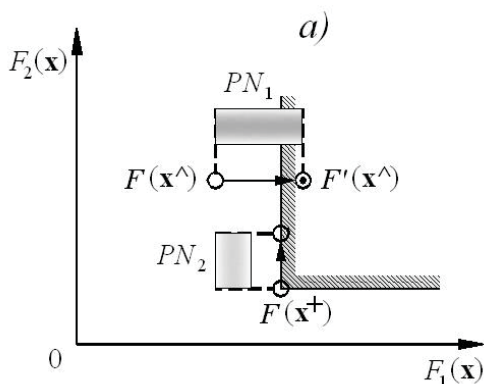
Dla przypadku minimalizacji kryteriów, element $x^\wedge \in \Omega$ będzie optymalny w sensie przedziału nierozróżnialności (niezdominowany w sensie przedziału nierozróżnialności) wtedy i tylko wtedy, gdy w zbiorze Ω nie ma takiego elementu x^+ , że dla każdego j

$$\begin{aligned} \text{gdy } F_j(x^\wedge) \geq 0 : & \text{jeśli } F_j(x^\wedge) < F_j(x^+) \text{ to } (1+PN_j) F_j(x^\wedge) > F_j(x^+), \\ \text{gdy } F_j(x^\wedge) < 0 : & \text{jeśli } F_j(x^\wedge) < F_j(x^+) \text{ to } (1-PN_j) F_j(x^\wedge) > F_j(x^+), \end{aligned} \quad (8)$$

gdzie:

- Ω – niepusty zbiór rozwiązań niezdominowanych,
 $j = 1, 2, \dots, n$ – zbiór indeksów kryteriów.

Na rysunku 9.4 przedstawiono graficznie ideę optymalności w sensie przedziału nierozróżnialności przy minimalizacji dwu kryteriów.



Rys. 9.4. Działanie warunku (8) przy dwukryterialnej minimalizacji, $\circ$ – ocena rozwiązania leżąca poza stożkiem dominacji, $\odot$ – ocena rozwiązania należąca do stożka dominacji

Oceny rozwiązań $F(x^+)$ oraz $F(x^\wedge)$ są niezdominowane, ponieważ rozwiązanie $x^\wedge$ ma mniejszą wartość kryterium F_1 i większą wartość kryterium F_2 niż rozwiązanie x^+ . W metodzie wprowadza się zmodyfikowaną mutację, która „pogarsza” wirtualnie, o wielkość obliczoną z przyjętego przedziału nierozróżnialności PN , składowe kryteriów, które miały mniejsze wartości dla porównywanych ocen rozwiązań. Po tym zabiegu widać, że ocena rozwiązania $F'(x^\wedge)$ należy do stożka dominacji umieszczonego w ocenie rozwiązania $F(x^+)$, co oznacza, że rozwiązanie $x^\wedge$ nie jest rozwiązaniem optymalnym w sensie przedziału nierozróżnialności i zostaje wyeliminowane.

9.3. Zbudowanie zadania optymalizacji wielokryterialnej dla rodziny stopów eutektycznych

W tworzonym zadaniu optymalizacji wyróżniamy przestrzeń ocen, w którym występują minimalizowane wartości kryteriów optymalizacji oraz przestrzeń zmiennych decyzyjnych. Przestrzeń zmiennych decyzyjnych (w tym przypadku są to zawartości pierwiastków) reprezentuje poszczególne stopy eutektyczne. Można więc dla łatwiejszego opisu wyników z przeprowadzonej analizy wielokryterialnej posługiwać się nazwą konkretnego stopu, np. L-2, czy L-5, co oczywiście oznacza, że stop L-2 ma skład podany w tabeli 9.1. W tej konkretnej

sytuacji przestrzeni zmiennych decyzyjnych jest przestrzenią 6 elementową o 7 wymiarach (tyle pierwiastków ma określony skład chemiczny).

Tabela 9.1. Skład stopiwa eutektycznego układu Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr (% masowy)

Zawartość składników % mas.	Znak identyfikacyjny próbki do badań						
	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7
Cr	10,53	10,97	16,28	13,92	15,89	15,35	16,24
Si	2,15	2,30	2,67	2,70	2,32	1,91	2,46
Ni	12,42	8,36	8,25	11,00	10,50	10,21	17,68
Fe, Mn, C, B	reszta						

Przestrzeń ocen zbudowana jest z niezależnych od siebie kryteriów optymalizacji, których wartości są obliczone na podstawie wartości wyznaczonych w procesie badawczym. Przy ocenie wielokryterialnej badanych stopów uwzględniono 2 kryteria, które odpowiadają dwóm wyznaczonym wartościom: zużycie wagowe zastosowanego stopu eutektycznego oraz zużycie wagowe użytej przeciwpróbki (Tabela 9.2).

Tabela 9.2. Zużycie wagowe próbek i przeciwpróbek [mg]

Naciski jednostkowe	Oznaczenie próbek					
	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7
[MPa]	Zużycie wagowe [mg]					
3	78	100	65	51	99	66
7	178	127	148	155	198	123
10	188	211	202	178	172	125
15	877	774	560	580	623	515
Naciski jednostkowe	Oznaczenie odpowiadających przeciwpróbek					
	L-2'	L-3'	L-4'	L-5'	L-6'	L-7'
[MPa]	Zużycie wagowe [mg]					
3	98	146	127	150	65	103
7	104	228	161	140	98	127
10	198	260	234	220	188	228
15	148	166	101	113	113	141

Oba kryteria, które są minimalizowane wyrażone są w tych samych jednostkach, ale reprezentują inne materiały konstrukcyjne. Stąd widać wyraźnie, że nie można myśleć o jakiegokolwiek agregacji obu wielkości do jednego wskaźnika oceny. Ponadto eksperyment był przeprowadzany przy różnych wartościach nacisków jednostkowych 3, 7, 10 i 15 MPa. Nie ma żadnych przesłanek metodycznych aby wyznaczone wartości zużycia w obrębie

jednego stopu eutektycznego przy różnych wartościach zastosowanych nacisków agregować do jednej uśrednionej wielkości. Może bowiem okazać się, że badany stop będzie „dobrze pracował” przy niewielkim obciążeniu, a przy większych wartościach obciążenia szybko ulegnie dezintegracji. Tak więc w tworzonemu zadaniu optymalizacji dla każdego obciążenia reprezentowanego przez naciski jednostkowe będziemy przyjmowali osobne kryteria oceny. Ostatecznie więc mając na względzie, że badania przeciwzużyciowe wykonano dla czterech różnych wartości nacisków jednostkowych (3; 7; 10 oraz 15 MPa) uzyskujemy łącznie osiem kryteriów optymalizacji.

Kryteria o numerach K1, K2, K3, K4 są minimalizowane i odpowiadają wartościom masowego zużycia próbek wykonanych ze stopów eutektycznych przy obciążeniach: 3, 7, 10 oraz 15 MPa. Kryteria o numerach K5, K6, K7, K8 są również minimalizowane i odpowiadają masowemu zużyciu przeciwpróbek przy naciskach jednostkowych wynoszących odpowiednio: 3, 7, 10 oraz 15 MPa. Dla wszystkich kryteriów przyjęto wartości masowego zużycia uzyskane po 6 godz. pracy układu badanego stop-przeciwpróbka. Wartości kryteriów przyjętych do analizy zamieszczono w tabeli 9.3.

Tabela 9.3. Zestawienie zbiorcze kryteriów optymalizacji i ich wartości [mg]

wielkość obciążenie	Zużycie masowe stopu				Zużycie masowe przeciwpróbki			
	3 MPa	7 MPa	10 MPa	15 MPa	3 MPa	7 MPa	10 MPa	15 MPa
kryteria	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8
material								
L2 (1)*	78	178	188	877	98	104	198	148
L3 (2)	100	127	211	774	146	228	260	166
L4 (3)	65	148	202	560	127	161	234	101
L5 (4)	51	155	178	580	150	140	220	113
L6 (5)	99	198	172	623	65	98	188	113
L7 (6)	66	123	125	515	103	127	228	141

* w nawiasie podano komputerowe oznaczenie materiału

9.4. Procedura postępowania przy przeprowadzaniu oceny wielokryterialnej

Zastosowany algorytm poszukiwania rozwiązań najlepszych był procedurą wieloetapową.

Etap 1 – Wyznaczenie podzbioru rozwiązań niezdominowanych. Gdy liczebność podzbioru jest większa niż 1 to wykonywany jest etap 2.

Etap 2 – Wyznaczenie rozwiązań kompromisowych. Gdy liczebność podzbioru rozwiązań niezdominowanych jest niewielka to uzyskujemy jedno rozwiązanie. Można poszukiwać rozwiązań kompromisowych również przy wprowadzeniu własnych preferencji ważności poszczególnych kryteriów oceny.

W takiej sytuacji można wskazać rozwiązanie reprezentatywne, które jest rozwiązaniem najlepszym przy różnych preferencjach przypisanym kryteriom.

Etap 3 – Redukcja liczebności podzbioru rozwiązań niezdominowanych przy wprowadzeniu przedziału nierozróżnialności. Ten etap wykonujemy, gdy posiadamy informacje o błędzie toru pomiarowego w procesie badawczym oraz gdy liczebność podzbioru jest duża. Po tym etapie należy powtórzyć **etap 2**.

W pracy ocenę wielokryterialną przeprowadzono wielokrotnie dla różnych przypadków zbudowanych zadań optymalizacji. W przeprowadzonych analizach zawsze brało udział sześć opracowanych materiałów eutektycznych. Każdy z tych materiałów był równoprawnym uczestnikiem procesu optymalizacji.

9.5. Oceny wielokryterialne powłok ze stopu eutektycznego Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr

Ocena dwukryterialna. Na początku wykonano cztery niezależne analizy dwukryterialne, których celem było znalezienie najlepszego stopu eutektycznego dla każdego z zastosowanych obciążeń jednostkowych (Tabela 9.4).

Tabela 9.4. Zbiorne zestawienie wyników ocen dwukryterialnych

Naciski jednostkowe oraz kryteria	Otrzymane wyniki	
3 MPa, kryteria: K1 i K5	Etap 1.	Podzbiór rozwiązań niezdominowanych liczył 5 elementów: 1, 3, 4, 5, 6.
	Etap 2.	Rozwiązania kompromisowe w sensie min-max: materiały 1 oraz 6. W sensie min-max z wagami ($w_1=0,7$; $w_2=0,3$ – wagi odzwierciedlają ważność kryteriów): 6, 1 i 4.
	Etap 3.	Przedział nierozróżnialności $PN=2\%$. Podzbiór rozwiązań niezdominowanych liczył 4 elementy: 1, 6, 4, 5. Stop L-4 (3) został wyeliminowany przez L-7 (6). Rozwiązania kompromisowe z wagami ($w_1=0,7$; $w_2=0,3$) – 6.
	Najlepszymi stopami okazały się materiały oznaczone przez L-2 i L-7.	
7 MPa, kryteria: K2 i K6	Etap 1.	Podzbiór rozwiązań niezdominowanych liczył 3 elementy: 1, 6, 5.
	Etap 2.	Rozwiązania kompromisowe w sensie min-max: 6. W sensie min-max z wagami ($w_1=0,3$; $w_2=0,7$): 1.
	Najlepszymi stopami okazały się materiały oznaczone przez L-7 i L-2.	
10 MPa, kryteria: K3 i K7	Etap 1.	Podzbiór rozwiązań niezdominowanych liczył tylko 2 elementy: 5, 6.
	Etap 2.	Rozwiązania kompromisowe w sensie min-max: 6. W sensie min-max z wagami ($w_1=0,3$; $w_2=0,7$): 5.
	Najlepszymi stopami okazały się materiały oznaczone przez L-7 i L-6.	
15 MPa, kryteria: K4 i K8	Etap 1.	Podzbiór rozwiązań niezdominowanych liczył tylko 2 elementy: 3, 6.
	Etap 2.	Rozwiązanie kompromisowe w sensie min-max i w sensie min-max z wagami: 3.
	Tak więc najlepszym stopem okazał się materiał oznaczony jako L-4.	

Ocena czterokryterialna. Następnie wykonano trzy analizy czterokryterialne, których celem było znalezienie najlepszego stopu eutektycznego dla obciążeń jednostkowych o sąsiednich wartościach: 3 i 7 MPa, 7 i 10 MPa oraz 10 i 15 MPa. Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 9.5.

Tabela 9.5. Zbiorcze zestawienie wyników ocen czterokryterialnych

Naciski jednostkowe oraz kryteria	Otrzymane wyniki	
3 i 7 MPa, kryteria: K1, K2, K5, K6	Etap 1.	Podzbiór rozwiązań niezdominowanych liczył 5 elementów: 1, 6, 3, 4, 5.
	Etap 2.	Rozwiązania kompromisowe w sensie min-max: materiały 1 oraz 6. W sensie min-max z wagami – pierwszy zestaw wag ($w_1=0,3$; $w_2=0,3$; $w_3=0,2$; $w_4=0,2$ – większe wagi dla kryteriów dotyczących stopów eutektycznych): 6, 1, 4; drugi zestaw wag ($w_1=0,2$; $w_2=0,2$; $w_3=0,3$; $w_4=0,3$ – większe wagi dla kryteriów dotyczących przeciwpróbki): 1, 6.
	Etap 3.	Przedział nierozróżnialności $PN=2\%$. Podzbiór rozwiązań niezdominowanych liczył 4 elementy: 1, 6, 4, 5. Stop L-4 (3) został wyeliminowany przez stop L-7 (6). Rozwiązania kompromisowe w sensie min-max z wagami: pierwszy zestaw wag – 6; drugi zestaw wag – 1.
	Najlepszymi stopami, które były wybierane przy różnych zestawach wag to materiały oznaczone przez L-2 i L-7.	
7 i 10 MPa, kryteria: K2, K3, K6, K7	Etap 1.	Podzbiór rozwiązań niezdominowanych liczył 4 elementy: 1, 6, 4, 5.
	Etap 2.	Rozwiązania kompromisowe w sensie min-max: 6. W sensie min-max z wagami: pierwszy i drugi zestaw wag – 6; trzeci zestaw wag ($w_1=0,15$; $w_2=0,15$; $w_3=0,35$; $w_4=0,35$ – dwukrotnie większe wagi dla kryteriów dotyczących przeciwpróbek niż stopu eutektycznego): 1
	Najlepszym stopem okazał się materiał oznaczony przez L-7. Stop L-2 został wybrany dopiero przy zestawie nr 3, który zdecydowanie premiował kryteria odnoszące się do przeciwpróbki.	
10 i 15 MPa, kryteria: K3, K4, K7, K8	Etap 1.	Podzbiór rozwiązań niezdominowanych liczył 4 elementy: 5, 3, 4, 6.
	Etap 2.	Rozwiązania kompromisowe w sensie min-max: 5. W sensie min-max z wagami: pierwszy zestaw wag – 5; drugi zestaw wag – 6; czwarty zestaw wag ($w_1=0,3$; $w_2=0,2$; $w_3=0,3$; $w_4=0,2$ – większe wagi dla kryteriów dotyczących obciążenia przy naciskach 10 MPa): 6.
	Najlepszymi stopami okazały się materiały oznaczone przez L-6 i L-7.	

Na podstawie uzyskanych wyników można wyciągnąć następujące wnioski.

1. Opracowane i zaprezentowane metody wspomagania procesu podejmowania decyzji przy jednoczesnym uwzględnieniu wielu kryteriów: Metoda Wyznaczania Rozwiązań Kompromisowych oraz Metoda Przedziałów Nierozróżnialności okazały się metodami prostymi w zastosowaniu i przydatnymi przy rozwiązywaniu procesów decyzyjnych w zagadnieniach tribologicznych.
2. Użyte metody są metodami efektywnymi, które w szybki sposób potrafią wygenerować podzbiór rozwiązań kompromisowy przy wprowadzeniu przez użytkownika własnych preferencji do poszczególnych kryteriów optymalizacji. Należy przy tym dodać, że metody te nie przeprowadzają agregacji zbioru kryteriów w jedno kryterium, co prowadziłoby do zmiany początkowego zadania optymalizacji.
3. Metody te mogą być stosowane odrębnie lub mogą być łączone w procesie wyznaczania podzbioru ocen rozwiązań kompromisowych, co daje większe możliwości użytkownikowi w interaktywnym procesie wspomagania podejmowania decyzji.
4. Przeprowadzone wielokryterialne oceny przy różnych liczbach kryteriów pokazują, że materiał L-3 nie należał w żadnym przypadku do podzbioru rozwiązań niezdominowanych i zawsze był eliminowany.
5. Materiałami, które najczęściej były wskazywane jako najlepsze to materiał: L-7, L-6 oraz L-2. Pozostałe materiały L-4 oraz L-5 wybierane były sporadycznie tylko dla pojedynczego zestawu wag oznaczających ważność poszczególnych kryteriów.
6. Otrzymane wyniki potwierdzają zasadność wykorzystania analizy wielokryterialnej w badaniach tribologicznych, a składy chemiczne materiałów eutektycznych należących do podzbioru rozwiązań kompromisowych właściwie odzwierciedlają ich wpływ na ich własności. Materiał L-7 charakteryzował się największą zawartością Ni i jednocześnie Cr. Materiał L-2 charakteryzuje się prawie najniższą zawartością Ni i jednocześnie najniższą zawartością Cr spośród przebadanych materiałów. Materiał L-6 charakteryzuje się wysoką zawartością Cr (porównywalną jak w materiale L-7), ale także znacznie mniejszą zawartością Ni o około 40% i Si o blisko 25%.

Literatura

1. Montusiewicz J., Tarkowski P., O Aplikacjach metody analizy wielokryterialnej w wybranych badaniach rozpylaczy paliwa silników o zapłonie samoczynnym, PAN, Oddział w Krakowie, Kraków 2002.
2. Pashechko M., Wear resistance of eutectic coatings of the Fe-Mn-C-B system alloyed with Si, Ni, and Cr, Materials science, 2011, no. 5, vol. 46, p. 695–701.

3. Kindrachuk M.V., Thermodynamics of oxidation and tribological analysis of eutectic coatings, *Materials Science*, 1996, Vol 31, no 2, p. 273–277.
4. Pashechko M., Lenik K., Segregation of atoms of the eutectic alloy Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr at friction wear, *Wear* 267 (2009), p. 1301–1304.
5. Pashechko M., 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*, no. 7–8, vol. 52, p. 469–476, 2013.
6. Pashechko M., Montusiewicz J., Evaluation of the wear resistance of eutectic coatings of the Fe-Mn-C-B system alloyed by Si, Ni, and Cr using multi-criteria analysis, *Materials Science*, 2012, no. 6, vol. 47, p. 813–32.
7. Osyczka A., Computer Aided Multicriterion Optimization System (CAMOS), Software Package in FORTRAN, International Software Publishers, Cracow, 1992.
8. Pareto V., *Cours d'économie politique*, vol. 1 and 2, F. Rouge, Lousanne 1896.
9. Saaty T., *The analytic hierarchy process*, McGraw–Hill, New York 1980.
10. Zeleny M., *Multiple Criteria Decision Making*, McGraw–Hill, New York 1982.
11. Roy B., *Methodologie Multicritère d'Aide à la Décision*, Editions Economica, Paris 1985.
12. Yu P.L., *Multiple-Criteria Decision Making: Concepts, Techniques, and Extensions*, New York–London, Plenum Press, 1985.
13. Ehrgott M., Multiobjective Optimization, *Artificial Intelligence Magazine*, pp. 47–57, Winter 2008.
14. Xu L., Yang J.B., *Introduction to Multi-Criteria Decision Making and the Evidential Reasoning Approach*, Working Paper No. 0106, University of Manchester Institute of Science and Technology, 2001.
15. Emmerich M., Deutz A., *Multicriteria Optimization and Decision Making. Principles, Algorithms and Case Studies*, LIACS Master Course: Autumn/Winter 2006.
16. Twum S.B., *Multicriteria Optimisation in Design for Reliability*, A thesis., School of Mechanical Engineering University of Birmingham, 2009.
17. Bragge J., Korhonen P., Wallenius H. and Wallenius J., Bibliometric Analysis of Multiple Criteria Decision Making/Multiattribute Utility Theory, [in] *Multiple Criteria Decision Making for Sustainable Energy and Transportation Systems* (eds. Ehrgott M., Naujoks B., Stewart T.J., Wallenius J.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010.