

WPŁYW POCHODNYCH FERROCENU NA WŁAŚCIWOŚCI TRYBOLOGICZNE ŚRODKÓW SMAROWYCH

WSTĘP

Olej smarowy jest kompozycją wielu związków chemicznych. Oprócz tak zwanej bazy /olej bazowy/ współczesny olej smarowy zawiera szereg dodatków tzn. dodatkowych związków. Dodatki te powinny spełniać szereg funkcji takich jak np. stabilizacja lepkości, obniżenie oporów tarcia, działanie przeciwzużyciowe, w tym również przeciwdziałanie zatarciu przy dużych obciążeniach węzła tarcia. W wysoko obciążonych węzłach tarcia dochodzi bardzo często do tarcia granicznego, gdzie skład chemiczny oleju smarowego oraz powierzchni mają, istotny wpływ na wielkość zużycia. Procesom tarcia i zużycia towarzyszy szereg zjawisk chemicznych. Zjawiska te rozpatrywane są w obszarze trybochemii, którą zgodnie z definicją zawartą w pracy można pojmować jako dział chemii zajmujący się zmianami właściwości fizykochemicznych ciał stałych i cieczy znajdujących się w specyficznym "reaktorze" chemicznym jakim jest węzeł tarcia, szczególnie węzeł tarcia pracujący w warunkach tarcia granicznego. Jednym z czynników w reakcjach trybochemicznych jest metali związana z tarcielem energia mechaniczna oraz energia cieplna. Oddziaływania mechaniczne i cieplne są przyczyną tworzenia się nowych warstw na powierzchni tarcia będących produktami reakcji uaktywnionych składników filmu smarowego w procesie tarcia. Problemy związane z trybochemią mogą być rozpatrywane w obszarach chemii i fizyki elementów systemu trybologicznego oraz technologii smarowania. Rozwiązywanie problemów trybochemicznych możliwe jest dzięki wykorzystaniu interdyscyplinarnych doświadczeń chemii i fizyki ciała stałego, chemii nieorganicznej, chemii organicznej, chemii analitycznej, katalizy oraz inżynierii materiałowej.

2Poznanie mechanizmów przemian chemicznych typowych oraz modelowych dodatków do środków smarowych umożliwia syntezę i stosowanie związków chemicznych o zakładanych z góry właściwościach trybologicznych. Zatem środek smarowy jako kompozycja chemiczna mógłby być dobierany do konkretnego węzła tarcia lub do szeregu węzłów tarcia na etapie projektowania elementów maszyn.[Jedną z interesujących grup związków chemicznych, będących potencjalnymi modyfikatorami właściwości środków smarowych są pochodne ferrocenu. Związki te charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w olejach, wykazują charakter aromatyczny co pozwala modyfikować ich strukturę i właściwości fizykochemiczne. Pochodne tlenowe i siarkowe ferrocenu poprzez polaryzujące oddziaływanie tlenu i siarki na pozostałe fragmenty cząsteczki powinny wykazywać wysoką reaktywność w stosunku do powierzchni metalu. Obecność atomu żelaza w cząsteczce pochodnych ferrocenu stwarza możliwość modyfikacji powierzchni pracującego pod obciążeniem węzła tarcia. Dla szerszego objaśnienia stanu wiedzy w omawianej dziedzinie zasadnym będzie omówienie zagadnień związanych z tarcielem, dodatkami oraz zastosowaniem pochodnych ferrocenu.

3 2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.

2. Tarcie i jego rodzaje.

Tarcie występujące w obszarach dwóch przemieszczających się względem siebie ciał można rozpatrywać w skali makroskopowej i mikroskopowej. W skali mikroskopowej-molekularnej rozpatruje się wzajemne oddziaływanie fizyczne i chemiczne zachodzące w materiałach pary trącej. Istotną rolę w procesie tarcia odgrywa tak zwane trzecie ciało wypełniające strefę tarcia. Jest to cienka warstwa, w której zachodzą procesy tarcia. Warstwa ta zawiera również środek smarowy oraz produkty zużycia. Wypełnienie strefy tarcia środkiem smarowym umożliwia przejście w stadium tarcia płynnego. W realnych węzłach tarcia rozpatrywanych makroskopowo występują wszystkie rodzaje tarcia co przedstawiono na ogólnych schematach na rysunku/4/

Rys. Schemat obrazujący rodzaje tarcia według /4/., 2 elementy trące, 3- środek smarowy. 4

W skali makroskopowej dąży się do zmiany tarcia suchego na tarcie płynne. Przy tarcu płynnym eliminuje się zużycie, obniżeniu ulegają opory tarcia, a współczynnik tarcia przyjmuje wartości minimalne / tabela I/. [Tabela I. [Zależność współczynnika tarcia i zużycia od rodzaju tarcia /5/. Rodzaj Współczynnik Zużycie tarcia techniczne bardzo duże suche 1 graniczne 0, 05 0, 5 niewielkie, płynne 0, 00,

Główna rola substancji smarowej polega na rozdzieleniu powierzchni pary trącej tj. na tworzeniu warstewek granicznych zmniejszających współczynnik tarcia i eliminujących zużycie. Współczynnik tarcia zależy od:

- rodzaju materiału,
- przyłożonego obciążenia,
- stałości geometrii styku,
- prędkości ślizgania,
- lepkości substancji smarującej

W rzeczywistych węzłach tarcia często występuje tarcie mieszane. Na rysunku 2 przedstawiono rodzaje tarcia smarowanych elementów maszyn, sklasyfikowane według wartości kryterium, R gdzie: $R = h/R_{6a} + R_{6az}$, h - grubość warstwy smarującej, R_{6a} , R_{6az} średnie odchylenie od R_{6a} . 5Rys. 2. Typy tarcia i smarowania elementów maszyn. [Przy tarcu mieszanym intensywność zużycia jest niewielka. Para trąca rozdzielona substancją o grubości kilku monowarstw powinna być zabezpieczona przed zużyciem zaadsorbowaną warstewką składników substancji smarowej tak zwaną "warstewką graniczną". Grubość takiej warstewki nie przekracza 0,7mm. Substancja smarowa winna wykazywać łatwość tworzenia warstewek

granicznych zwanych też "filmami granicznymi" /7-8/. [2.2. Smarowanie w warunkach tarcia granicznego. [Z punktu widzenia eksploatacji maszyn najkorzystniejsza jest praca urządzeń w warunkach tarcia i smarowania hydrodynamicznego, w układach rzeczywistych niejednokrotnie dochodzi do tarcia granicznego. W obszarze tarcia granicznego szczególnie dużą rolę w obniżaniu tarcia i zużycia odgrywają fizykochemiczne i chemiczne właściwości środka smarowego, również związków stosowanych jako dodatki modyfikujące proces tarcia. Przerwanie filmu granicznego powoduje przejście z obszaru tarcia granicznego w obszar tarcia suchego. W miarę rozwoju stanu wiedzy o tarcu i zjawiskach jemu towarzyszących, proponowano szereg modeli filmu granicznego będących próbą opisu zjawisk zachodzących na powierzchni tarcia. W modelu przedstawionym na rysunku 3a, Dieriajin uwzględnił wzajemne oddziaływanie adsorbujących się polarnych i niepolarnych cząsteczek na powierzchni metalu wężła tarcia. Był to zaledwie ogólny schemat zjawisk powierzchniowych zachodzących w smarowanym wężle tarcia /9/. Hardy /rys.3b / posłużył się modelem pałeczkowym filmu granicznego /10 /. W modelu tym cząsteczki kwasów tłuszczowych adsorbują się na powierzchni współpracujących ze sobą elementów polarnymi grupami karboksylowymi. Niepolarne łańcuchy węglowodorowe cząsteczek tych kwasów ustawiają się w kierunku prostopadłym do powierzchni rozdziału faz. W wyniku tego na powierzchniach trących się elementów tworzą się tzw. "szczoteczki" odporne na duże naciski jednostkowe. Wzajemne przemieszczanie się takich powierzchni pokrytych "szczoteczkami" zaadsorbowanych cząsteczek, zachodzi na niepolarnych łańcuchach węglowodorowych. Rozumowanie Hardy'ego może być słuszne tylko dla obszaru smarowania płynnego. W warunkach smarowania granicznego odporne na duże naciski jednostkowe mogą być mydła, które teoretycznie mogą się tworzyć w wyniku oddziaływania składników chemicznie czynnych zawartych w środku smarowym z materiałem pary trącej. Godfrey w modelu przedstawionym na rysunku 3c rozważa oddziaływanie podłoża metalicznego pary trącej z węglowodorami zawartymi w środkach smarowych, uwzględniając wzajemne oddziaływanie boczne pomiędzy niepolarnymi grupami adsorbujących się cząsteczek. Rys. 3. Modele filmów granicznych. 8[Przedstawione powyżej modele filmu granicznego były opracowane zgodnie z ówczesnym stanem wiedzy z wykorzystaniem do tego celu węglowodorów parafinowych, alkoholi i kwasów tłuszczowych. Anachronizm warstw granicznych opartych na węglowodorach, alkoholach i kwasach tłuszczowych uwydatnia się przy rozpatrywaniu mechanizmu tworzenia się i działania filmu granicznego w obecności dodatków przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych. Pojawiające się z biegiem lat modele uwzględniają w pewnym stopniu topografię powierzchni tarcia, budowę warstwy wierzchniej i rdzenia materiału. Wyniki prac Forbesa i współpracowników opublikowane w materiałach konferencyjnych /3/ zmierzały do przedstawienia mechanizmu przenoszenia obciążeń przez film graniczny zawierający organiczne związki siarki w warunkach EP /z angielskiego extreme pressure /. Na rysunku 4

przedstawiono zaproponowany przez Forbesa model działania dodatków siarkowych w warunkach smarowania granicznego /4/. Rys. 4. Model działania dodatków dwusiarczkowych w warunkach smarowania granicznego /4/. Klenz /6/ badając oddziaływanie na podłoże metaliczne rozpuszczonych w oleju dodatków zawierających siarkę, sformułował kolejny model filmu granicznego /rys. 5/ Atmosfera otoczenia, Medium smarne, Zewnętrzna warstwa sorpcyjna, Warstwa polimeru wytworzona w wyniku, tarcia 1 Wewnętrzna warstwa sorpcyjna, - Warstwa siarczkowa/z tlenkami i węglem /1 Warstwa materiału ze zmianami wynikłymi z obróbki technologicznej 1 Rdzeń materiału m-. Rys. 5. Schematyczny model warstwy wierzchniej według Klenza /6/. O Wagner i Keil proponują kolejny model filmu granicznego i warstwy wierzchniej. Nie omawiają oni sposobu tworzenia filmu granicznego, proponują natomiast grubość poszczególnych warstw /5/ rysunek 6. + Rys. 6. Propozycja budowy filmu granicznego według Wagnera i Keila /5/. Model Wachala Rys. 7 przedstawia w sposób ogólny i uniwersalny elementy warstwy wierzchniej dwóch trących się po wierzchni węzła tarcia rozdzielonych warstwą środka smarowego i jest przykładem tendencji zakładających konieczność równocennego traktowania środka smarowego jako partnera pary trącej w węźle tarcia. +Rys. 7. Model Wachala według /6/ 2 Przedstawione modele mają charakter empiryczny i nie mogą wyjaśnić związków przyczynowo-skutkowych pomiędzy zjawiskami towarzyszącymi tarcia granicznemu. Pomimo tego wnoszą wiele informacji ułatwiających poznanie procesów tarcia granicznego. [2.3. Warstwy graniczne w systemie trybologicznym. [Z punktu widzenia niniejszej pracy najbardziej interesującą grupą dodatków są dodatki zawierające siarkę. Jak wynika z przeglądu prac /3, 8/ organicznym związkom siarki przypisuje się dwie funkcje: przeciwzużyciową oraz przeciwzatarciową. Działanie dodatku tłumaczone jest w następujący sposób: początkowo dodatek adsorbuje się na powierzchni metalu węzła tarcia w miejscach bezpośredniego styku metal-metal. Przy przerwaniu filmu smarowego i gwałtownym wzroście temperatury następuje rozerwanie wiązania pomiędzy atomami siarki / w przypadku dwusiarczku / lub atomem siarki i węgla dla monosiarczku. Powstający z metalem węzła tarcia merkaptyd powinien chronić powierzchnię tarcia przed zużyciem. Działanie EP/z angielskiego-extreme pressure / według autorów pracy /3/ polega na rozerwaniu wiązania C-S w mer kaptydzie i pokrywaniu powierzchni tarcia warstewką siarczku metalu. Ścisłe rozgraniczenie funkcji przeciw zużyciowej i przeciwzatarciowej wydaje się być niezgodne z faktem, że powstający w procesie tarcia graniczny film siarczkowy jest ciągle ścinany i odbudowywany /20/. Do badania wpływu warstewek granicznych na właściwości trybologiczne testowanego układu stosowano cały szereg pośrednich i bezpośrednich metod wykorzystujących między innymi techniki radioizotopowe /5,32/. Przykładowe wyniki badań radioizotopowych przedstawiono na rysunku 8 str. 33 Na przedstawionym poniżej rysunku 8 zamieszczono zależność, zużycia od długości drogi tarcia. Działanie przeciw

zużyciowe pojmowane jest przez autorów omawianych prac /5, 32/ jako zdolność do tworzenia warstewek ochronnych silnie związanych z testowaną powierzchnią, obniżających opory tarcia i zużycie elementów. Z rysunku 8 wynika, że sposoby tworzenia warstewek przeciwzużyciowych przez dwusiarczek dwubenzylu dSdB i siarczek dwubenzylu SdB, jak i działanie przeciw zużyciowe tych warstw są różne. Wprowadzenie do badanego roztworu 2, 4-dwunitrofenolu zasadniczo zmieniło przebieg krzywych obrazujących zużycie. Rys. 8. Wyniki badań izotopowych tworzenia warstwy granicznej podczas smarowania wężła tarcia heksadekanem- /hd/ z różnymi dodatkami według /5/.- hd bez dodatków, 2, 5 % dSdB 3, 2, 5 % SdB 4 - %2, 4-dwunitrofenolu 5 -%2, 4-dwunitrofenolu + 2, 5 % dSdB 6 -%2, 4-dwunitrofenolu + 2, 5 % SdB 4 [Z rysunku 8 wynika, że możliwość ochronnego działania dodatku jest uzależniona od możliwości bezpośredniego oddziaływania dodatku z powierzchnią. [Autorzy pracy /33/ wykorzystali izotopowe metody znacznikowe do badania trwałości warstewek granicznych. Próbkę z brązu łożyskowego wygrzewano w oleju bazowym hydro rafinat-2 zawierającym siarkę elementarną w ilości 0, 25% wagowych znakowaną izotopem promieniotwórczym S. Warstewki graniczne generowano w czasie 2 godzin w temperaturze 373 K i 423 K. Tak przygotowane próbki testowano za pomocą urządzenia do badania tarcia w ruchu posuwisto zwrotnym. W początkowym okresie testu intensywność usuwania utworzonej uprzednio warstewki jest znaczna, a po pewnym czasie proces ten zostaje zahamowany. Po 800 cyklach pracy urządzenia ustala się stan równowagi pomiędzy siarką związaną, z powierzchnią metalu i rozpuszczoną w oleju. Brak dokumentacji analitycznej powierzchni pary trącej obniża atrakcyjność przedstawionych powyżej wyników badań eksperymentalnych. [Spikes i Cameron /45/ w swych eksperymentach modelowych wykazali, że dwusiarczek dwubenzylu zaczyna tworzyć warstwę graniczną na powierzchni dysku stalowego w temperaturze 353 K, a maksymalną zawartość siarki na powierzchni dysku /proporcjonalną do stężenia badanego dwusiarczku /zarejestrowali w temperaturze 433 K /rysunek 9 /. Również, wyniki prowadzonych testów tarciovych, przedstawione na rysunku 0 /45 /, wykazują znaczny spadek współczynnika tarcia powyżej temperatury 433 K. Autorzy powyższej pracy tłumaczą to ochronnym oddziaływaniem warstewki granicznej utworzonej uprzednio w warunkach statycznych. 5 Rys. 9 Reakcja dwusiarczku dwubenzylu z powierzchnią, stalową/ 0, 8 % roztwór w heksadekanie/, test 0-minutowy, według /45/Rys. 0 Zależność współczynnika tarcia od temperatury według /45/ 6Przedstawione wyżej wyniki potwierdza analiza danych otrzymanych z badań derywatograficznych dwusiarczku dwubenzylu /40, 4/. W warunkach testu derywatograficznego w temperaturze 440 K obserwowano początek zmiany masy próbki badanego dwusiarczku dwubenzylu, a w temperaturze 505 K, gdzie autorzy pracy /45/ obserwowali minimum wartości współ czynnika tarcia, występuje początek egzotermicznej reakcji dwusiarczku dwubenzylu z powierzchnią żelaza. Inne podejście do badań warstewek granicznych prezentują, -/+badacze japońscy /25-29, 3/. Wprowadzają oni pojęcie

reaktywności badanych dodatków siarkowych. Niezdefiniowane przy pomocy równań matematycznych pojęcie "reaktywność" oznacza w trybochemii zdolność badanych substancji do utworzenia warstewek ochronnych na powierzchni metalu wężła tarcia, lub badanego materiału modelowego. W badaniach zależności pomiędzy właściwościami przeciwzatarciowymi, przeciwzużyciowymi a szybkością reakcji dodatków 635z powierzchnią, używano znakowanych izotopem siarki S : dwusiarczku dwubenzylu, dwusiarczku dwufenylu, dwusiarczku dwudecyłu oraz siarki elementarnej. Z wymienionych dodatków w warunkach prowadzonych eksperymentów najwyższą reaktywność wykazywały: siarka elementarna, dwusiarczek dwubenzylu, a najniższą – dwusiarczek dwudecyłu. [Stwierdzono również, że istnieje związek pomiędzy właściwościami przeciwzatarciowymi i szybkością reakcji tworzenia warstewki granicznej. Nie objaśniono jednak sposobu tworzenia warstewki granicznej ani mechanizmu powstawania ochronnej warstewki przeciwzużyciowej i przeciwzatarciowej. Autorzy prac /5 -57/ stwierdzają, że istnieje ścisła zależność pomiędzy reaktywnością badanych i stosowanych w technice dodatków a ich właściwościami przeciwzużyciowymi i przeciwzatarciowymi, ale nie definiują pojęcia "reaktywność" w sposób bezwzględny tzn. przy pomocy równań matematycznych. [Prace Coy'a i Quinna /36/ są przykładem stosowania w badaniach warstw granicznych równoległe: klasycznego testu tarcowego /aparatury czterokulowej/ oraz analizy utworzonych warstw za pomocą technik mikroskopowych i spektroskopowych. W ostatnich latach obserwuje się w literaturze przedmiotu kompleksowe podejście do badania warstewek granicznych z szeroko wprowadzonymi metodami termicznymi / 37, 38, 48/, elektrycznymi / 49, 50/ oraz adsorpcyjnymi /49-52/. W pracy /49/ omówiono wyniki badań warstw granicznych wykonanych metodą pomiaru oporu kontaktowego /ecr/ mierzonego w temperaturze 353 K. Węzeł tarcia wykonany był z elektrochemicznie czystego chromu /H = 900/ i żelaza nawęglanego, -6r00+H= 230/. Jako środek smarowy stosowano % -wy roztwór, -6r00+dodatku siarkowo-fosforowego w heksadekanie oraz dla porównania czysty heksadekan. Na podstawie wyników badań autorzy powyższej pracy zaproponowali trzy typy realnego kontaktu powierzchni wężła tarcia /rysunek /. Typ. kontakt quasi metaliczny, który następuje np. wtedy gdy film tlenkowy zostanie przerwany przez tarcie, Typ 2. kontakt pomiędzy materiałami tarcowymi rozdziela substancja o grubości $h/ecr7 << M7W /$, -62+Typ 3. kontakt pomiędzy materiałami tarcowymi rozdziela substancja o grubości $h/-M7W < ecr.< 0 M7W /$ Rys. Trzy typy modeli kontaktów powierzchni tarcia /49/ 8 [W ostatniej dekadzie ukazał się szereg prac, których autorzy podejmują próby opisanie warstewek granicznych. Przykładem powyższego są prace autorów francuskich. Autorzy pracy /50/ dyskutują mechanizm tworzenia się warstw granicznych tak zwanego filmu "reakcyjnego". Reakcyjnego ponieważ tworzy się jako efekt reakcji chemicznych zachodzących w smarowanym węźle tarcia pracującym w warunkach tarcia granicznego. Film reakcyjny tworzyć mogą wszystkie dodatki przeciwzatarciowe ulegające reakcjom chemicznym z powierzchnią wężła

tarcia i otoczeniem /atmosfera woda/ Pogląd autorów pracy /50/ na tworzenie się warstwy granicznej przedstawiono poniżej. Tabela II Dynamiczne warunki tworzenia i destrukcji warstwy granicznej

Tworzenie Efekt Destrukcja l Materiał bazowy Zaadsorbowanie warstwy, Warstwy produktów reakcji chemicznej, Materiał tarczyowy/tlenki/ Otoczenie Przeciw tarczyowy efekt mechanicznego niszczenia- /Atmosfera, cząstki/ film, Warunki pracy reakcyjny Oddziaływanie między powierzchniowe Korozja Ciśnienie Dekompozycja Temperatura chemiczna. W literaturze fachowej brak jest jednoznacznego poglądu na temat klasyfikacji zjawisk tworzenia się i destrukcji warstwy granicznej. Według autora pracy /85/ procesy zachodzące w warstwie granicznej można traktować jako specyficzny przypadek korozji tarczyowej. 9 [2.4. Charakterystyka dodatków uszlachetniających oleje smarowe. [Czyste oleje bazowe nie zapewniają zwykle dobrych warunków pracy urządzeń. Dla poprawienia właściwości użytkowych olejów wprowadza się dodatki uszlachetniające, 4często są to "kompozycje dodatków". Poniżej przedstawiono ogólnie przyjęty podział dodatków uszlachetniających: dodatki poprawiające właściwości smarne i odporność, na duże naciski, inhibitory utlenienia, inhibitory korozji, dodatki myjąco-dyspergujące, dodatki zapobiegające pienieniu, dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia, dodatki lepkościowe 4. Z punktu widzenia niniejszej pracy najbardziej interesujące są dodatki smarnościowe, które wprowadzone do środka smarowego obniżają opory tarcia i intensywność zużywania smarowanych elementów wężła tarcia.[2.4.. Dodatki smarnościowe. [Dodatki smarnościowe mają za zadanie przystosowanie oleju bazowego do stosowania go w warunkach tarcia granicznego. Dodatki takie powinny wykazywać duży moment dipolowy, który powoduje, że ulegają one sorpcji fizycznej na powierzchni metalu. Jako trwałe dipole mogą one indukować momenty dipolowe w niepolarnych cząsteczkach węglowodorów co w konsekwencji zwiększa możliwość oddziaływania środka smarowego z powierzchnią metalu. Dodatki takie powinny być również reaktywne chemicznie aby mogły tworzyć na powierzchni metalu trwałą warstwę chemisorpcyjną. Wymienione wyżej właściwości wpływają na niezawodność tworzenia filmu smarowego w warunkach tarcia granicznego. W literaturze przedmiotu opisano liczne związki, które mogłyby spełniać rolę dodatków smarnościowych. Jednak tylko nieznaczna część znalazła zastosowanie praktyczne. Stosowane do olejów dodatki smarnościowe dzieli się na: przeciwtarciowe, przeciwtarciowe oraz przeciwzużyciowe /66-68/. Dodatki przeciwtarciowe powodują obniżenie i stabilizację współczynnika tarcia wpływając przez to na poprawienie smarności. Często są one nazywane modyfikatorami tarcia /ang.friction modifier/. Są to substancje powierzchniowo-aktywne łatwo adsorbujące się na powierzchniach metalowych. Zabezpieczają przed bezpośrednim kontaktem pracujące powierzchnie węzłów tarcia. Warstewki zaadsorbowanych substancji powierzchniowo aktywnych związane są z powierzchnią, jedynie za pomocą słabych sił van der Waalsa, mogą więc utrzymywać się na

powierzchniach przy temperaturach nie wyższych niż 433 K [69]. Reprezentantami tej grupy dodatków są, kwasy tłuszczowe i ich sole [70], związki zawierające azot w cząsteczce, kwasy fosforo-tiofosforo i dwutiofosforoorganiczne, sole kwasów aminodwutiofosforoorganicznych [71], które wykazując dużą efektywność działania przy niskich stężeniach, spełniają także rolę dodatków przeciwzatarciowych [68]. Dodatki przeciwzużyciowe zapobiegają intensywnemu zużyciu współpracujących powierzchni w normalnych warunkach tarcia, bez występowania procesów zacierania. W warunkach umiarkowanych obciążeń i temperatury, rolę dodatków przeciwzużyciowych może spełniać wiele substancji mających właściwości powierzchniowo aktywne. W cięższych warunkach pracy, gdy w wyniku wzajemnych kontaktów powierzchni następuje podwyższenie ich temperatury, ulega obniżeniu adsorpcyjna zdolność, licznych substancji. W takiej sytuacji dodatkami przeciwzużyciowymi mogą być tylko te substancje powierzchniowo-aktywne, które w podwyższonej temperaturze zdolne są do reakcji z powierzchniami węzła tarcia tworząc warstwy przeciwdziałające ich szczypaniu., -/+ 2 Typowymi dodatkami tej grupy są pochodne związków siarki i fosforu [72]. Do tworzenia warstw powierzchniowych zdolne są także dodatki przeciwzatarciowe. Zmniejszają one intensywność zużycia, podwyższają w znacznym stopniu wartość dopuszczalnych obciążeń węzła tarcia, a przede wszystkim zapobiegają zacieraniu. Działanie dodatków przeciwzatarciowych sprowadza się do chemicznego oddziaływania produktów ich rozkładu z powierzchnią, metalu węzła tarcia przy wysokich temperaturach występujących w procesie tarcia. Rezultatem tych oddziaływań jest utworzenie na powierzchni metalu węzła tarcia związków chemicznych, które wykazują niższą temperaturę topnienia niż czysty metal. Rolę dodatków przeciwzatarciowych spełniają, najczęściej związki organiczne zawierające: siarkę, fosfor, chlor oraz związki metaloorganiczne zawierające Pb, Sb, Ag, Ba, Mo, Sn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Fe w połączeniu z siarką lub /i/ fosforem [73-8].

[2.4.2. Mechanizm działania dodatków smarnościowych. [Dodatki smarnościowe jako integralna część substancji smarowej oraz węzła tarcia mają zasadniczy wpływ na pracę urządzeń i mechanizmów w warunkach tarcia granicznego. Polega to na kształtowaniu charakteru współpracujących powierzchni /geometria powierzchni, związek mikro- i makronierówności w warunkach tarcia; wielkość granicznych naprężeń w warstwie wierzchniej oraz przemiany strukturalne i fazowe zachodzące w niej/. W wyniku działania aktywnych elementów substancji smarowej ulegają zmianie fizykochemiczne właściwości warstw wierzchnich pary tarczej. Utworzone na powierzchniach metalowych warstwy sorpcyjne ulegają dalszej modyfikacji w wyniku reakcji chemicznych. Działanie stosowanych dodatków smarnościowych dzieli się według autorów pracy [75] na dwa etapy: adsorpcja i/lub/ chemisorpcja dodatku na metalowych powierzchniach /efekt-działanie przeciwzatarciowe/, 222. tworzenie na trących powierzchniach metalu związków chemicznych, które spełniają funkcje warstw smarowych -2, /efekt-działanie przeciwzużyciowe i

przeciwzatarciowe/. [Główny kierunek racjonalnego stosowania dodatków w substancjach smarowych powinien opierać się na związku między jakością stosowanych dodatków i niezbędnym poziomem poprawienia walorów użytkowych środka smarowego w określonym węźle tarcia /83/. Poprawienie smarności i obniżenie współczynnika tarcia umożliwiają w niektórych przypadkach węglowodory nienasycone C H lub nasycone C H /73/., -6n n n n +2+Dotyczy to niskoobciążonych węzłów tarcia. W wysokoobciążonych węzłach tarcia mechanizm działania dodatków związany jest z sorpcją chemiczną. W procesie chemisorpcji następuje oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami dodatku i metalem, lecz metal nie zmienia swojej struktury krystalicznej /73/. [Podjęta przez Tabora i Bowdena próba wyjaśnienia mechanizmów działania dodatków przeciwzatarciowych na przykładzie chemisorpcji kwasów tłuszczowych na powierzchniach metalowych /52/ nie ma charakteru uniwersalnego. Znanych jest wiele związków organicznych: alkoholi, estrów, amidów, które adsorbują się na powierzchni metalu z utworzeniem warstewek ochronnych. Warstewki te wykazują także właściwości przeciwzużyciowe w niskoobciążonych węzłach tarcia. Autorzy prac /84-85/ badając wpływ momentu dipolowego i zdolności do chemisorpcji na właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe dla kwasów tłuszczowych i długo łańcuchowych alkoholi, stwierdzili, że istnieje optymalne stężenie alkoholi i kwasów, przy którym współczynnik tarcia i efekty zużyciowe przyjmują wartości minimalne. Uzyskane wyniki próbowano tłumaczyć tworzeniem się, wiązań wodorowych, powstających przez specyficzne oddziaływanie kwasów tłuszczowych i alkoholi. Stopień asocjacji zależny byłby w tym przypadku od stężenia dodatków w oleju. Asocjaty wykazują mniejszą skłonność do adsorpcji na metalowej powierzchni tarcia niż wyjściowe dodatki, więc dla stężenia dodatków wyższego niż optymalne wystąpi większa liczba asocjatów powodująca zmniejszenie adsorpcji. 23 [W wysokoobciążonych węzłach tarcia efektywne działanie dodatków związane jest z utworzeniem na trących powierzchniach trwałych warstw granicznych, które powstają jako efekt reakcji chemicznych dodatków przeciwzużyciowych z metalem. W odróżnieniu od chemisorpcji w czasie reakcji chemicznej powstają nowe produkty, a atomy metalu tworzą również nową strukturę krystaliczną. Warstwa wierzchnia zbudowana jest w następujący sposób: bezpośrednio z metalem związana jest warstwa powstała w reakcji chemicznej, na niej buduje się warstwa chemisorbowana i na koniec najslabiej związana warstwa adsorbowana fizycznie. Przy dostatecznie wysokiej temperaturze warstwa chemisorbowana może reagować z warstwą metalu. W literaturze przedmiotu brak jest jednomyślności przy wyjaśnianiu dokładnego mechanizmu działania dodatków. Działanie dodatków przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych polega na reakcji chemicznej tych substancji i /lub/produktów ich destrukcji ze współpracującymi ze sobą powierzchniami metalowymi. Utworzony na powierzchniach pary trącej związek chemiczny posiada cechy substancji smarowej, która zapobiega procesowi zacierania. W warunkach

eksploatacji powstające na powierzchni metalu związki chemiczne usuwane są z wężła tarcia, a na ich miejsce tworzą się nowe połączenia chemiczne, aż do wyczerpania dodatku. Można założyć, że zużycie w warunkach tarcia granicznego stanowi układ równowagowy między zużyciem adhezyjnym i korozyjnym. Dla warunków, w których reaktywność chemiczna dodatków jest zbyt niska dominuje zużycie adhezyjne. Natomiast dla wysokiej reaktywności dodatków dominują procesy zużycia chemicznego/86-96/. [2.4.3. Dodatki siarkowe w smarowaniu granicznym. [Dodatki siarkowe stosowane są w celu zapewnienia efektywnego działania oleju smarowego szczególnie dla wężłów tarcia pracujących przy wysokich szybkościach i wysokich, +/- 24 naciskach jednostkowych. Zdolność ich działania przeciw zużyciowemu związana jest z ich tendencją do tworzenia warstewek adsorpcyjnych i reakcyjnych (powstających jako efekt reakcji chemicznej z powierzchnią metalu pary trącej) /3, 4, 8, 9, 88/. W szeregu prac analitycznych wykonanych za pomocą różnych metod badawczych: takich jak metoda atomów znaczonych /3/, mikroskopia scanningowa, mikroanaliza rentgenowska /3, 36, 89-92/, poświęconych ilościowym pomiarom stężenia siarczków na powierzchni, potwierdzono zjawisko tworzenia się warstewek soli nieorganicznych, którym przypisywana jest zdolność przenoszenia obciążeń, a zatem działanie przeciw zużyciowe oraz przeciwzatarciowe. Mechanizm reakcji chemicznych w procesie tworzenia się warstewek przedstawiono na rysunku 4 na stronie 8. Płaza w pracy /87/ poświęconej badaniu reakcji chemicznych dwusiarczków organicznych w warunkach tarcia granicznego zaproponował schemat ilustrujący prawdopodobny przebieg tych reakcji. Rys. 2. Schemat ilustrujący reakcje dwusiarczków w warunkach smarowania granicznego według /87/ 25 Wyniki pracy /87/ sugerują następujący dwustopniowy mechanizm działania dwusiarczków organicznych w warstwie granicznej wężła tarcia. Dwusiarczek rozpada się termicznie do wolnych rodników tiolowych-(a) oraz do elementarnej siarki i monosiarczku-(b). Cząsteczka dwusiarczku reaguje z egzoelektronem emitowanym przez powierzchnię metalu /95, 96/ dając niestabilny anion-(c) rozpadający się dalej na rodnik tiolowy oraz tioanion. Wolne tiorodniki mogą rekombinować do dwusiarczku-(d), reagować z powierzchnią metalu do tiolanów (e) lub przyłączyć wodór z cząsteczki węglowodoru dając tiol-(f). Tiolany żelaza w reakcji desulfuracji reagują do siarczku żelaza oraz węglowodoru-(g). Obok siarczku żelaza występuje również jako produkt siarka elementarna-(h). Przedstawiony na rysunku 2 mechanizm został zaproponowany w oparciu o koncepcję anionowo-rodnikowego mechanizmu działania dodatków siarkowych w wężle tarcia /93, 94/. Według tej koncepcji cząsteczka dodatku siarkowego reaguje z wolnym elektronem emitowanym w warunkach tarcia ze stałej powierzchni metalicznej w myśl równania: $R-S-R + e \rightarrow R\dot{S} + R^-$ a w przypadku dwusiarczków: $R-S-S-R + e \rightarrow R\dot{S} + R\dot{S}$, lub $R-S-S-R + e \rightarrow R\dot{S} + R\dot{S}$, lub $R-S-S-R + e \rightarrow R\dot{S} + R\dot{S}$ Ogólny schemat aniono-rodnikowego działania dodatków przedstawiono na rysunku 3. 26 Rys. 3. Schemat aniono-rodnikowego działania dodatków EP według /93/. Wyniki badań nad reakcjami chemicznymi siarkowych

dodatków w smarowaniu granicznym w okresie ostatnich lat podsumowano w pracy /97/. Brak natomiast danych w literaturze przedmiotu na temat roli poszczególnych produktów przemian dodatków siarkowych w procesie tarcia oraz katalitycznego wpływu powierzchni metalu na tworzenie filmu granicznego. 27 [2.5. Zastosowanie pochodnych ferrocenu. [Ferrocen został zsyntezowany po raz pierwszy w roku 95 przez Kealy'ego i Pausona. Było to typowe odkrycie "przypadkowe". Zamiarem autorów pracy /43/ była synteza dwu wodorofulwalenu /dwucyklopentadienyłu/ metodą utleniania bromku cyklopentadienylmagnezowego za pomocą chlorku żelazowego. Metodę powyższą zastosowano dlatego, że podobne utlenianie bromku fenylmagnezowego daje w wyniku reakcji dwufenyl z dobrą wydajnością zgodnie z reakcją: $6C_5H_5MgBr + 2FeCl_3 \rightarrow 3C_{10}H_8 + 2Fe + 3MgBr + 3MgCl_2$, -66 536 56 522+ Kealy i Pauson nieoczekiwanie otrzymywali jako produkt reakcji bardzo trwały związek żelazoorganiczny, który zidentyfikowali jako dwucyklopentadienożelazo /II/. Podczas reakcji chlorek żelazowy prawdopodobnie ulegał najpierw redukcji pod wpływem odczynnika Grignarda, po czym zachodziła reakcja następująca: $C_{10}H_8 + MgBr + FeCl_3 \rightarrow C_{10}H_8Fe + MgBr + MgCl_2$, -65 5 25 5 5 5 2 2+ Badania struktury dwucyklopentadienożelaza /II/ wykazały, że związek ten ma budowę "warstwową"., -/+ 28Wkrótce opracowano szereg nowych metod otrzymywania związku i nadano mu nazwę 4Ferrocen. Ferrocen i jego pochodne znajdują, szerokie zastosowanie w syntezie i technologii chemicznej. Otrzymywanie własności i zastosowanie ferrocenu i jego pochodnych omawiane jest szeroko w corocznych raportach przygotowywanych przez Journal of Organometallic Chemistry /35/. Związki ferrocenowe stosowane są w technice jako: - katalizatory polimeryzacji, - stabilizatory fotolitycznego procesu starzenia polimerów, 2 odczynniki w analizie chemicznej, 3 odczynniki w biochemii /36/, 4 substancje poprawiające właściwości trybologiczne olejów bazowych /37 40 /, 5 oleje syntetyczne /33/. Z przeglądu literatury wynika, że szereg alkilowych i alkilosilikonowych pochodnych ferrocenu wykazuje dobre właściwości lepkościowo-temperaturowe oraz efektywne działa nie przeciwzatarciowe. Pozwala to na zastosowanie ich jako olejów wysokotemperaturowych. Niektóre 2własności pochodnych ferrocenu przedstawiono w tabeli III na stronie 29. 29Tabela III Właściwości pochodnych ferrocenu według /33/ + 30W latach 60- tych opublikowano szereg patentów dotyczących stosowania pochodnych ferrocenu jako substancji poprawiających właściwości trybologiczne olejów bazowych /37 40/. Zastosowanie pochodnych ferrocenowych jako związków modelowych do badania procesów tarcia omówiono w pracach /2, 22, 24, 46, 53, 44, 45/. Autorzy pracy /46/ omawiają trybochemię wybranych alkoholi ferrocenowych $FcCH_2OH$, Fc/CH_2OH oraz, - 62+liniowych siarczków ferrocenowych $FcCHR-S-R'$. Alkohole ferrocenowe modyfikują właściwości badanego oleju parafinowego w zakresie niskich obciążeń tj. 300-400 N. Reakcje alkoholi ferrocenowych oraz liniowych siarczków z powierzchnią tarcia zachodzą według hipotetycznego mechanizmu karbokationowego w myśl równania: $6+ [FcCH_2OH +$

$\text{Me}^+ + \text{MeOH} + \text{Fc}-\text{C} \text{ HR} \text{ lub } \text{Fc}^+ + [\text{FcCHR}-\text{S}-\text{R}'] + \text{Me}^+ + \text{Me} \text{ SR}' + \text{Fc} \text{ C} \text{ HR} \text{ }^6+$ Tak powstałe karbokationy $\text{Fc}-\text{C} \text{ HR}$ mogą reagować z wodą zawartą w środku smarowym według równania: $^6++ [\text{Fc}-\text{C} \text{ HR} + \text{HOH} \rightarrow \text{FcCHR} \text{ OH} + \text{R}$ Mechanizm powyższy został zaproponowany w oparciu o wyniki prac eksperymentalnych nad syntezą i reaktywnością, - ferrocenylo alkoholi /43, 44/. Karbokationowy mechanizm przemian liniowych siarczków ferro cenowych opracowany został na podstawie wyników eksperymentów przeprowadzonych w obecności rozpuszczalników polarnych: aceton woda. Wyniki eksperymentów przeprowadzonych w środowisku niepolarnym: heksan, olej parafinowy, wykazały, że prawdopodobieństwo powstawania trwałego karbokationu $\text{Fc}-\text{C} \text{ HR}$ jest bardzo małe. Możliwość występowania karbokationowego mechanizmu przemian pochodnych ferrocenowych w węzle tarcia jest mało prawdopodobna /45/. Nie należy jednak wykluczyć rodnikowego lub kationrodnikowego mechanizmu przemian tych związków /46/. Budowa i właściwości fizykochemiczne siarczkowych pochodnych ferrocenu pozwalają zakładać, że związki te są potencjalnymi modyfikatorami właściwości trybologicznych środków smarowych.

[2.6. Podsumowanie przeglądu literatury. [Z przeglądu literatury wynika, że w węzle tarcia pracującym w warunkach tarcia granicznego zachodzi cały szereg procesów. W pierwszych latach intensywnego rozwoju nauki o tarcii i zużyciu /trybologii/, procesy te badane były głównie przez mechaników i fizyków. W przeciągu ostatnich dwudziestu lat nastąpił gwałtowny rozwój prac z zakresu chemii smarowania i tarcia granicznego. Efektem tego było ugruntowanie wiedzy z zakresu chemii środków smarowych i chemii materiałów tarciovych. W latach 70-tych pojawił się nowy dział nauki trybochemia. Dział chemii obejmujący reakcje i właściwości chemiczne węzłów tarcia /od monokryształów poprzez modele do realnych węzłów tarcia/. Zdobyte trybochemii rozszerzyły znacznie możliwości interpretacji zjawisk i reakcji zachodzących w objętości i na powierzchni smarowanych węzłów tarcia. Analiza literatury wykazuje, że aktualne prace z zakresu trybologii i trybochemii prowadzone są przez instytuty badawcze w interdyscyplinarnych zespołach o następujących profilach: technologia przeróbki ropy naftowej, technologia podstawowych procesów syntezy organicznej i nieorganicznej, metaloznawstwo, mechanika, fizyka ciała stałego, chemia organiczna i nieorganiczna inżynieria materiałowa. Publikowane prace omawiają właściwości użytkowe aktualnie stosowanych środków smarowych, właściwości i perspektywy stosowania nowych środków oraz nowych dodatków. Z prac przedstawionych w części teoretycznej wynika złożoność problemu smarowania granicznego i rozbieżność poglądów na temat mechanizmów działania dodatków, mechanizmu przemian chemicznych zachodzących na powierzchni metalu i w objętości środka smarowego. Analiza danych literaturowych dowodzi, że istnieje potrzeba poszukiwania nowych środków smarowych oraz dodatków modyfikujących ich właściwości. Związki metaloorganiczne należą do grupy związków opisywanych najczęściej w literaturze przedmiotu. Organiczne siarczki i dwusiarczki

chromatograficznej /50 x 00 mm/ wypełnionej węglem aktywnym, żelazem krzemionkowym i tlenkiem aluminium. Analiza ndM wykazała następujący skład grupowy: [C = 26% ; C = 72% ; C= 2%, -6NPA+[4.2. Badania wstępne. 2Dla określenia wpływu struktury związków ferrocenowych na ich właściwości trybologiczne wykonano szereg badań działania przeciwzuzyciowego dla grupy pochodnych ferrocenu o strukturze przedstawionej na rysunku 5 na stronie 36.[Wyniki badań wstępnych wykazały, że z testowanej grupy związków najbardziej efektywne działanie przeciwzuzyciowe wykazują siarkowe pochodne ferrocenu. W związku z powyższym do dalszych badań wytypowano pochodne ferrocenu XVI -XX przedstawione na rysunku 6 na stronie 37, a jako związków porównawczych użyto siarczku dwubenzylu SdDB-XXI oraz dwusiarczku dwubenzylu dSdB-XXII. 36 + rys. 5. Ogólne wzory substancji stosowanych w badaniach wstępnych. 37 + Rys. 6. Struktury chemiczne badanych związków siarko organicznych, -/+ 38[4.3. Synteza i charakterystyka fizykochemiczna badanych związków. [Związki pochodne ferrocenu, które są przedmiotem badań, otrzymano wg. reakcji przedstawionych na schematach I-VIII. Schemat I. Synteza ferrocenu. Schemat II. Synteza monoacetyloferrocenu XXIII oraz ferrocenyloetanolu XXIV 39Schemat III. Synteza, ' dwuketonów oraz, 'dwualkoholiferrocenowych. + 40Schemat IV. Synteza, 'ferrocenyloetanolu, + 4Schemat V.Syntezaetylo 'metylodwuhydroksyferrocenu. + 42Schemat VI. Związki wyjściowe do syntezy, 3-dwualkilo-2tia /3/ferrocenofanów. + 43Schemat VII.Synteza, 3-dwualkilo-2-tia/3/ferrocenofanów Schemat VIII.Synteza, '-2-oksa/3/dwualkiloferrocenofanów 44[4.3.. Syntezy związków. [a/ Ferrocen /Schemat I/. [W literaturze znanych jest około 40 metod otrzymywania ferrocenu /99/. Ferrocen otrzymywano w reakcji chlorku żelazowego z cyklopentadieniem w obecności dwuetyloaminy. Reakcję prowadzono w octanie n-butylovym, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Ferrocen ekstrahowano z mieszaniny poreakcyjnej eterem naftowym. Surowy produkt oczyszczano w kolumnie chromatograficznej. Otrzymano 2g ferrocenu z wydajnością 60% (lit./65/, tt.447, 5 K lit./99-00/ tt.447 K), 6-IR(cm):3098 6(7n6), 40 6(7n6), 02 6(asym.),, -6C-H C-C C-C , +9986(7d 6C-H), 80 6(7n6).. - 6C-H+ [b/ Monoacetyloferrocen XXIII /Schemat II/ W kolbie Erlenmayera /zaopatrzonej w duże mieszadło 63magnetyczne/ o pojemności dm umieszczono 93 g /0, 5 M/63ferrocenu w 400 cm CH Cl oraz dodano 43 g /0, 55 M/, -622+CH COCl. Kolbę umieszczono na łaźni /woda: lód/sól /273-278K., -63+Do tak przygotowanej mieszaniny reakcyjnej dodano w 0 porcjach w czasie 2-5 minut 67 g /0, 5 M / AlCl. Całość mieszano, - 63+w przeciągu 2 godzin, hydrolizowano kompleks poreakcyjny 4bardzo ostrożnie, następnie śmiało wodą z lodem. Po rozdzieleniu w rozdzielaczu warstwę wodną ostrożnie ekstrahowano chlorkiem metylenu CH Cl Połączone warstwy organiczne przemyto roztworem węgla sodowego i 00 cm nasyconego NaCl; po osuszeniu nad siarczanem sodowym i odparowaniu rozpuszczalnika surowy produkt oczyszczono w kolumnie chromatograficznej /Cca, 5 x 30 cm /. Czystość oznaczono za pomocą chromatografii cienkowarstwowej /TLC/ /,

tt.358, 5 -359 K, (lit./0/ 358-359 K) CHOFe., - 62 3+ 45[c/Ferrocenyloetanol XXIV /schemat II/. 63 [Do zawiesiny /0, 04 M/ glinowodoru litowego w 40 cm THF wkroplono w ciągu 20 minut roztwór zawierający /0, 02 M/63m onoacetyloferrocenu w 70 cm THF. Całość mieszano w atmosferze azotu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w ciągu 40 minut. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę poreakcyjną rozłożono wodą z THF i następnie wodą. Warstwę organiczną oddzielono, rozpuszczalnik odparowano pod próżnią. Pozostałość rozpuszczono w benzenie, roztwór benzenowy przemyto wodą, warstwę benzenową oddzielono i osuszono siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu benzenu suchą pozostałość oczyszczono w kolumnie chromatograficznej /Cca Bz;EtOH 25: 2 /. Wydajność redukcji 85%, tt.347-349 K; (lit./ tt.346-348 K), CHOFe. , -62 2+[d/, '-dwualkilodwuketonyI IV /schemat III/63 [Do zawiesiny /0, 07 M/ AlCl w 30 cm CŚ wkroplono w, - 632+ciągugodziny roztwór zawierający /0, 03 M/ Ferrocenu, oraz /0, 06 M/ chlorku (acetyluLL keton II, propionylu LLketon63III lub benzoilu LL keton IV) w 50 cm dwusiarczku węgla. Całość mieszano w atmosferze azotu i utrzymywano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez okres 90 minut. Mieszaninę poreakcyjną oziębiono do 273 K, dodano do niej63 00g tłuczonego lodu i 0 cm stężonego kwasu solnego.63Po ekstrakcji benzenem /6 x 50 cm / roztwór benzenowy przemyto wodą i osuszono chlorkiem wapniowym. Po oddestylowaniu benzenu otrzymano ketony z wydajnością 60 70%. 46[e/, '-dnu/7a-hydroksyalkilo/ferroceny V-VII /schematIII/ 63 [Do zawiesiny /0, 04M/ glinowodoru litowego w 40 cm THF wkroplono w ciągu 20 minut roztwór zawierający /0, 0 M/, '-dnuacetylo-;dwupropionyl-; lub dwubenzoiloferrocenu w6370 cm THF. Całość mieszano w atmosferze azotu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 40 minut. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę poreakcyjną rozłożono ostrożnie wodą. Warstwę organiczną oddzielono i rozpuszczalnik odparowano pod próżnią. Pozostałość rozpuszczono w benzenie. Warstwę benzenową oddzielono i osuszono siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu benzenu suchą pozostałość oczyszczono w kolumnie chromatograficznej /Cca, 50 x 3 cm, Bz; EtOH 20: 2/, otrzymano diole z 85 -90% wydajnością. Czystość preparatów sprawdzano za pomocą chromatografii cienko warstwowej /TLC/ /09/. Właściwości otrzymanych, '-dioli przedstawiono w tabeli IV na stronie 47. 47 Tabela IV[Właściwości fizykochemiczne otrzymanych, '-dnu/7a-hydroksyalkilo/ferrocenów. + 48[f/ Synteza, ' dnu/7a-hydroksymetylo/ferrocenuferrocenyldwumetanolu X /schemat IV/. [- Kwas ferrocenyldwukarboksylowy Fc-/COOC/ -VIII., -62+3 [W kolbie o pojemności 500 cm umieszczono roztwór 32g NaOH /, 6 M/ w 240 ml wody i oziębiono na łaźni ; woda:lód/ sól do 273-277 K. Do oziębionego roztworu NaOH wkroplono 632 cm Br tak aby temperatura nie przekroczyła 278 K. Otrzymany podbromin miał barwę jasno żółtą. Do roztworu podbrominu 63 dodano 00 cm dioksanu ochłodzonego do temperatury 285 K /tt.-285 K/ i ponownie oziębiono łaźniędo temp. 273 K. Do mieszaniny reakcyjnej wkraplano przez cztery godziny roz 63twór,

'dwuacetyloferrocenu II w 500 cm dioksanu (chroniąc przed dostępem światła i utrzymując temperaturę w granicach 273–278 K). Po dodaniu całej ilości dwuacetyloferrocenu zawartość kolby mieszano jeszcze w ciągu godziny utrzymując temperaturę 283 K, następnie mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 353 K w celu rozłożenia resztek FeBr_3 . Do oziębionego roztworu w kolbie dodano 45 cm³ roztworu H_2SO_4 . Wytrącono w ten sposób osad $\text{Fc}/\text{COOH}/$ -VIII, -6242+koloru gliny, który odsączono pod próżnią i osuszono nad P O. Wydajność 60%; tt. 533 K /rozkład/, (lit. /0/, wydajność, - 62 5+80%; tt. 532 K /rozkład/), CHO Fe. , -62 2 2+[-Ester metylowy kwasu ferrocenylokarboksylowego -IŻ, Fc/COOCH_3 / . , -63 2+ 3 [Rozpuszczony w 300 cm metanolu (nasyconego suchym chlorowodem) kwas ferrocenylokarboksylowy VIII, ogrzewano przez 4 godziny w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Po upływie tego czasu metanol oddestylowano pod próżnią, a suchą pozostałość krystalizowano z benzenem otrzymując ester z 90% wydajnością tt. 385–386 K, (lit. /03/ 88, 5%, tt. 385–387 K; lit. /02/ tt. 385–388 K; lit. /04/ tt. 380–382 K.) 49[-, ' dwu/7a-hydroksymetylo/ferrocen X /schemat IV/ [Ester IX zredukowano glinowodorkiem litowym w sposób identyczny jak dwuketony II–IV /schemat III/ otrzymując, 'dwu/7a-hydroksymetylo/ferrocen X z wydajnością 96% - Tabela IV, CHO Fe. , - 62 6 2+[g/ Synteza -metylo, ' etylo dwu/7a-hydroksy/ferrocenu -XV /schemat V /. Kwas ferrocenowy otrzymywano poprzez utlenienie podbromidem sodowym monoacetyloferrocenu XIII w sposób identyczny jak dwukwas VIII /schemat IV/ z wydajnością 80%, - CHO Fe. lub, -62/+z ferrocenu w następujący sposób: W kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr umieszczono 9, 3 g /0, 05 M/ ferrocenu-I 63 rozpuszczonego w 20 cm suchego benzenu. Następnie dodano 3, 4 g /0, M/ chlorku glinu AlCl_3 i ciągle mieszając prze-, - 63+puszczono suchy dwutlenek węgla w ciągu 0, 5 godziny utrzymując temperaturę 323 K. Zawartość kolby schłodzono do temperatury pokojowej i wylano na 200 ml wody z lodem. Po oddzieleniu warstwy benzenowej warstwę wodną ekstrahowano 63benzenem /5 x 50 cm /, połączone warstwy benzenowe ekstrahowano 5%-wym roztworem wodorotlenku sodowego /5 x 50 cm /. Warstwę wodną zakwaszono 85% roztworem kwasu fosforowego H_3PO_4 do odczynu kwaśnego /pH = 2–3/. Wytrącony osad 634+ 3 oddzielono, odfiltrowano i przemyto wodą /3 x 20 cm /, suszono nad P O w eksykatorze próżniowym. Otrzymano 2, 4 g kwasu, -62 5+-XII-2% wydajności, tt. 47–474 K, (lit. /06/, tt. 478–483, wydajność 48%) CHO Fe. , - 62+ 50[-Ester metylowy kwasu ferrocenylokarboksylowego -XIII /schemat IV / 63 [3, 6 g otrzymanego kwasu XII rozpuszczono w 50 cm eteru dwuetylowego i dodawano kroplami eterowy roztwór dwuazometanu; po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano 3, 5 g estru-XIII, wydajność 82%, tt. 374–375 K, (lit. /07/ 374–375 K, lit. /08/ 365 –367 K). CHO Fe. , -62 3 2+[--acetylokarboksymetyloferrocen XIV. 63 Do mieszaniny 5, 9 g /0, 037 M/ AlCl_3 w 20 cm CCl_4 dodano, - 63 4+ 32, 35 g /0, 030 M/ chlorku acetylu w 30 cm CCl_4 . Po ochłodzeniu, -64+do 283 K dodano w ciągu 5 minut roztwór 5 g /0, 0205 M/ estru metylowego kwasu ferrocenylokarboksylowego

XIII. Po upływie godziny mieszaninę reakcyjną wylano na lodowatą wodę. Otrzymaną po oddzieleniu rozpuszczalnika substancję przekrystalizowano z metanolu, wydajność 3, 2 g -58%. Po krystalizacji otrzymano acetylokarboksymetyloferrocen XVI o tt. 366-368,5 K, (lit./08/, tt. 365, 5-367, 5 K) CHO Fe. , -4 6 3+Acetyloestrowapochodnąferrocenu -XIV zredukowano podobnie jak dwueter IX. Diol XV otrzymano z wydajnością 95% (lit. /07/-98%). CHO Fe. , - 62 7 2+[h/ Przemiana, 'dnu/7a-hydroksyalkilo/ferrocenów w [, 3-dwualkilo 2-tia/3/ferrocenofany siarczki ferrocenowe Fe/CHR/ S. , - 62+[Sposób. 63 [Przez roztwór 25 cm lodowatego kwasu octowego zawierający trzy krople stężonego kwasu siarkowego przepuszczano gazowy siarkowodór mieszając równocześnie zawartość kolby. 5Po upływie 30 minut dodawano porcjami /0, 04 M/, '-dnu/7a hydroksyalkilo/ferrocenu. Po 30 minutach dalszego mieszania zawartość kolby wylano na 200 g lodu. Powstałe produkty ekstrahowano eterem dwuetylowym. Ekstrakt przemyto nasyconym roztworem węgla sodowego i eter odparowano. Produkt oczyszczono w kolumnie chromatograficznej /C cax 30 cm; Bz: Heksan;:/. Otrzymane 2-tia/3/ferrocenofany przed stawiono w tabeli V na stronie 52. [Sposób 2. [Reakcję prowadzono w środowisku lodowatego kwasu octowego jak w sposobie ale przepuszczano siarkowodór nie oczyszczony i nie osuszony. Z wyjściowego diolu V otrzymano mieszaninę produktów, które zidentyfikowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej /TLC- Ac- Bz/ i rozdzielono w kolumnie: diol V: R= 0, ;, 92 g /24% wydajności/, -6F+produkt polimeryczny: R= 0 ; 0, 48 g /6% wydajności/, - 6F+tioeter XVII: R= 0, 92 ; 2, 0 g /25% wydajności/, -6F+eter XXV b: R= 0, 7 ;, 6 g /20% wydajności/, -6F+eter XXV a: R= 0, 82 ; 2, 0 g /25% wydajności/, - 6F+[Sposób 3. [Reakcję prowadzono w środowisku etanolowo-wodnym EtOH: woda = 5:. Przez powyższy roztwór zawierający rozpuszczony w nim wyjściowy diol-V przepuszczano gazowy siarkowodór w ciągu 4 godzin. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej-otrzymano trzy produkty: mieszaninę cis- i trans siarczku XVII, R= 0, 80 ; /37% wydajności/, tt. 33 353 K,, - 6F+-trans eter XXV b: R= 0, 7;/55% wydajności/, tt. 378 -379 K,, - 6F+-produkt niezidentyfikowany: R= 0, ; /8% wydajności/, , - 6F+tt. 335 -343 K. 52[Sposób 4.[Doświadczenie prowadzono według sposobu lecz w temperaturze 353 K w ciągu 40 minut. Otrzymano brunatny, zwęglony, niezidentyfikowany osad nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. [Tabela V Właściwości fizykochemiczne otrzymanych 2-tia/3/ferrocenofanów. a/wydajność liczona w stosunku do ilości użytego ferrocenu, b/ analiza TLC ; układ rozwijający heksan Siarczek dwubenzylu oraz dwusiarczek dwubenzylu używane do doświadczeń były produktami handlowymi. XXI Siarczek dwubenzylu -SdB -Fluka czysty 99% M -24, 33, -6cz+XXII- Dwusiarczek dwubenzylu -dBdS -Fluka cz.d.a. 98%, M 6-246, 0, - 6cz+ 53 635 [4.4.Synteza związków znakowanych siarką S 659 [i żelazem Fe. [W celu przebadania "warstw " tworzących się z badanych pochodnych ferrocenu w warunkach prowadzonych testów tarciovych syntetyzowano szereg związków ferrocenowych ze znacznymi atomami

siarki i żelaza. Dla realizacji tak postawionego celu koniecznym było przygotowanie substratów zawierających ^{63}S i żelazo Fe. Syntezy prowadzono w sposób opisany poniżej: ^{63}S [4.4.1. Ba SO₄, -62+ 35 [5% roztwór kwasu siarkowego znakowany H³⁵SO₄ dodawano kroplami do roztworu 20% BaCl₂. Wydzielony na gorąco/363K/, -62+ 35osad Ba SO₄ przemyto wodą przez dekantację aż do zaniku chlorków w przesączu. Osad suszono na powietrzu i 2 godziny w suszarce w 673 K. ^{63}S [4.4.2. Ba S. ^{63}S [Redukcję Ba SO₄ prowadzono w tyglu ceramicznym przy-, -62+krytym w temperaturze 73 K przez 2 godziny. Ogrzewano ^{63}S mieszaninę siarczynu barowego Ba SO₄ i węgla aktywnego w, -62+następujących proporcjach masowych: BaSO₄: C = 100: 8. , - 62+Wydajność reakcji określano na podstawie wydzielonej przez BaS masy miedzi /2/. ^{63}S [4.4.3. Fe S. [Mieszaninę sproszkowanego żelaza "ferrum reductum" i ^{63}S elementarnej siarki /0 MBq/cm² / S o aktywności całkowitej 8, 4 MBq/mgS ogrzewano według metody opisanej w literaturze/2/, zawartość otrzymanej czystej formy siarczku wynosiła 88-90%. ^{63}S [4.4.4. H³⁵S i siarczki ferrocenyloalkilowe znakowane, - 62+ 35 [siarką S. ^{63}S 3535 [Siarkowodór H³⁵S generowano traktując Fe S lub Ba S, -62+kwasem solnym w zestawie szklanym przedstawionym na poniższym rysunku. Rys. 7 Schemat zestawu szklanego do syntezy w skali mikro $^{63}\text{H}^{35}\text{S}$ i znakowanych siarczku., - 62+ 35 [Znakowanym siarkowodorem H³⁵S nasycano roztwór lodowa-, - 62+tego kwasu octowego otrzymując znakowane, 3-dwualkilo 2-tia /3/ferrocenofany w sposób analogiczny jak w pkt.4.4.4. h/Rys. 8. Schemat otrzymywania siarczku ferrocenowych ze znaczonymi atomami siarki. ^{63}S Radioaktywność otrzymanych związków kalkulowano z aktywności wyjściowego materiału znaczonego i zawartości siarki w otrzymanym związku. Aktywność właściwa obliczona wynosiła -2, 98 MBq. ^{63}S [4.4.5. Fe/C H / = ferrocen = Fe/C H /, - 65 5 25 5 2+[Folię żelaza "armco" oraz proszek żelaza "ferrum reductum" napromieniowano w akceleratorze strumieniem neutronów. W wyniku reakcji /n^{7g}/ powstały radio nuklidy ^{65}Fe oraz Fe. Izotop Fe rozpada się przez wychwyt ^{65}Fe elektronu, izotop Fe emituje zarówno promieniowanie 7g jak i 7b . W związku z tym, że pomiary intensywności promieniowania prowadzono przy użyciu spektrometru 7g , mierzono jedynie ^{65}Fe intensywność promieniowania pochodzącą od izotopu Fe. Chlorek żelazowy zredukowano przy pomocy "ferrum reductum" napromieniowanego w akceleratorze strumieniem neutronów 62 (04 n/cm² s w ciągu 24 godzin), dalej syntezę prowadzono w sposób identyczny jak w literaturze /3/. [4.4.6. a/ Synteza ferrocenu metodą elektrochemiczną. [Ferrocen otrzymano metodą elektrochemiczną jak w literaturze /4/ używając jako anody folii żelaza "armco" o wymiarach 5 x 0 x 0, 05 cm napromieniowanej w akceleratorze 62 2strumieniem neutronów -(4, 5 x 0 n/cm²) przez 2 godziny. Schemat elektrolizera przedstawiono na rysunku 9. W elektrolizerze z anodą z żelaza "armco" 2 i katodą niklową-63 umieszczono roztwór 50 cm chromatograficznie czystego 63 dwumetyloformamidu DMF, 30 cm świeżo destylowanego cyklo pentadienu CP i 3, 4 g LiBr 4X/jako katalizatora reakcji/. Warunki elektrolizy: napięcie 5,

2 V; prąd -0, 5 A, 62 powierzchnia elektrody 40 cm, odstęp elektrod 0 cm. 56659 Rys. 9 Schemat elektrolizera do syntezy Fe/C H /, - 65 5 2+ [4.5. Przygotowanie kompozycji smarowych do badań. [Z wytypowanych do badań związków utartych w moździerzu przygotowano kompozycje smarowe. Roztwory przygotowane na bazie oleju parafinowego były klarowne, badane substancje wykazywały dobrą rozpuszczalność w warunkach prowadzonych eksperymentów. Do badań przygotowano roztwory o stężeniach: 630, 005, 0, 025, 0, 025, 0, 05 mol/dm w stosunku do oleju bazowego. Jednak najczęściej prowadzono ocenę porównawczą, badanych substancji stosując roztwory o stężeniu 630, 025 mol/dm. [4.6. Metody badawcze i aparatura. [Dla realizacji postawionych celów pracy wykorzystano wszystkie dostępne metody badawcze i dostępną aparaturę. Badania trybologiczne oraz badania analityczne prowadzono zgodnie ze schematami IX i X przedstawionymi poniżej na stronach 57 i 58. 57 [Synteza związków o [Badania trybologiczne Badania modelowych, układów reakcyjnych, [Aparat cztero kulowy Układy reakcyjne [Trybometr PT-p -siarka+ badany, związek-tarcie, Trybometr USB-2 tarcie -związki zna-, - + 659 35 Maszyna tarcia kowane Fe i S Almen-Wielanda, Trybometr o ruchu DTA związków z Fe-red posuwisto-zwrotnym DTA związków z Cu, Trybometr typu metoda gorącego, trzpień tarcza drutu, Termotrybometr TTM Badania analityczne Mikroskopia optyczna, Mikroskopia elektronowa scanningowa Mikroanaliza rentgenowska, Termiczna analiza różnicowa Absorpcyjna spektrometria atomowa, Chromatografia cienkowarstwowa Spektroskopia efektu Moessbauera, Spektrometria elektronów Augera, Schemat IŻ, 58 + [Schemat Ż, 594.7. Badanie właściwości trybologicznych. 4.7.. Ocena właściwości przeciwtarciowych, przeciwzuzyciowych i przeciwzatarciowych za pomocą aparatu czterokulowego. Badania właściwości trybologicznych prowadzono według znormalizowanej metodyki za pomocą aparatu czterokulowego w wersji podstawowej Seta-Stanhope typ 980 o następującej charakterystyce skojarzenia tarcia: element skojarzenia kulki stalowe łożyskowe o średnicy -/2" wykonane w 0 klasie dokładności wg. PN-75/M-86452. Rys.20. Węzeł tarcia aparatu czterokulowego: - uchwyt unieruchamiający kule dolne, 2 uchwyt wprawiający w ruch obrotowy kulę górną, 3 badany roztwór. - materiał kulek- stal 1H 5 /PN-7/H-8404/, twardość 62 65 HRC, +- prędkość obrotowa 650 5- obr/min., 60 prędkość ślizgania- 0, 056 m/s, obciążenie- 60 8000 N, typ kontaktu- punktowy, temperatura substancji smarowej 283 K, 63- objętość badanej próbki 0 cm, czas pomiaru- 0 sekund. [W powyższych warunkach prowadzono wstępną ocenę właściwości trybologicznych badanych związków poprzez określenie wielkości zużycia w funkcji znormalizowanego obciążenia oraz obciążenia, przy którym następuje zespawanie kulek wg. PN-76/C-0447. Za wynik oznaczenia przyjmowano średnią arytmetyczną wyników, co najmniej trzech oznaczeń nie różniących się od średniej arytmetycznej więcej niż 0%. 4.7.2. Ocena właściwości przeciwtarciowych i przeciwzuzyciowych. Trybometr programowany PT-p jest udoskonaloną wersją aparatu czterokulowego /5/. Szczególnie istotną cechą tego

trybometru jest możliwość uzyskania powtarzalnych parametrów badań. Hydrauliczny układ obciążający powoduje samoczynną symetryzację rozkładu nacisków na badanych powierzchniach próbek. Prędkość ślizgania zmieniana jest bezstopniowo. Temperatura kąpieli +smarowej stabilizowana jest na poziomie -K. Dodatkowo zapewniona jest możliwość pomiaru siły tarcia oraz temperatury oleju w pobliżu strefy tarcia. Wszystkie badania za pomocą trybometru PT-p wykonano w układzie czterokulowym przy skojarzeniu ciernym przedstawionym na rysunku 2 str. 6.

Rys. 2. Węzeł tarcia trybometru PT-p. - Próbka górna obrotowa /kula/, 2 Próbki dolne, nieruchome /układ trzech kul/, 3 Kielich zbiornik płynu testowanego, 4 Element termostatujący /wymiennik ciepła /, 5 Czujnik temperatury, 6 Układ pomiarowy siły tarcia, 7 Uchwyt kulek dolnych, 8 Uchwyt próbki górnej, 9 Wrzeciono silnika napędzającego, 0 Tłok dociskający, łożysko hydrostatyczne. - elementy skojarzenia kulki stalowe łożyskowe o średnicy 2", wykonane w 0 klasie dokładności, materiał kulek stal 1H 5, twardość- 62 65 HRC, 62- prędkości obrotowe stosowane głównie 500 obr/min oraz 500, 000, 2000, 2500 obr/min. Prędkość ślizgania głównie 0, 58 m/s oraz 0, 9, 0, 77, 0, 96 m/s, obciążenie 0 - 0000 N, typ kontaktu punktowy temperatura substancji smarowej 273 -373 K, czas pomiaru 0, 20, 600, 900, 200, 800, 6000 sekund- objętość badanych próbek: 63 a/pomiary krótkotrwałe kielich o pojemności 30 cm, 63 b/pomiary długotrwałe kielich o pojemności 20 cm. W badaniach wykorzystano trybometr PT-p ze względu na fakt, że umożliwia on realizację szerokiego programu badawczego. Wyniki badań mogą służyć do weryfikacji oraz uzupełnienia rezultatów uzyskanych z badań wykonanych za pomocą wersji standardowej aparatu czterokulowego. Za pomocą trybometru PT-p badano: wielkość zużycia w funkcji stężenia wielkość zużycia w funkcji obciążenia- zmiany momentu tarcia w funkcji czasu pracy. Początkowy, szybko zmieniający się moment tarcia rejestrowano dodatkowo za pomocą rejestratora X Y T produkcji Zakładów Doświadczalnych Politechniki śląskiej. Dokładność termostatowania temperatury oleju -K. Obciążenie zespawania /P / oznaczono, jako najniższe -6z+obciążenie zadane (w N), przy którym w warunkach wg. PN-76/C-0447 następowało zespawanie obracającej się kulki z trzema nieruchomymi kulkami wskazując na przekroczenie obciążenia jakie jest w stanie przenieść warstwa smarowa. 63 -, - _+Określano również z średnicę skaz /d/, w mm, powstałych na powierzchniach kulek nieruchomych w czasie biegu aparatu, obliczaną jako średnią arytmetyczną wyników pomiarów wykonywanych równolegle i prostopadle do śladów tarcia widocznych na skazach wg. PN-76/C0447. Punkt pomiarowy jest wynikiem otrzymanym z wykonania minimum trzech niezależnych powtórzeń z użyciem zestawu nowych kulek i świeżego roztworu badanej substancji smarowej. Wielkość zużycia obliczano ze wzoru: $6n \cdot 9Sd \cdot 6i$, $-_+6i=d = _-_ n_ d$ średnia średnica skazy zużycia w mm d średnica skaz kolejnych kulek w mm 6i n liczba pomiarów. Należy jeszcze wspomnieć, że w przypadku trybometru PT-p, podobnie jak dla aparatu czterokulowego Seta-Stanhope, za wynik oznaczenia

przyjmowano średnią arytmetyczną conajmniej trzech wyników różniących się od ich średniej arytmetycznej nie więcej niż 0%. 4.7.3. Charakterystyki trybologiczne - trybometr USB-2. Trybometr USB-2 jest aparatem przeznaczonym do badania i oceny właściwości mechanicznych, elektrycznych i fizyko chemicznych substancji smarowych. 64 Podstawową częścią trybometru jest układ węzła tarcia zbudowany z obracającego się pierścienia i dwóch przeciwlegle umieszczonych przeciwpróbek. Schemat ogólny układu wykonawczego trybometru przedstawiono na rysunku 2ń a stronie 65. W trakcie pomiarów rejestrowano jednocześnie zmiany siły tarcia F , rezystancji w strefie tarcia R_i temperatury pod, $-6TF$ +powierzchni tarcia T_w funkcji liniowo narastających, $-6P$ +obciążeń F . Obciążenie zwiększano do chwili nastąpienia, $-6N$ +zatarcia. Szczegółowy opis trybometru i jego możliwości badawczych zamieszczony jest w literaturze /6, 7/. Ocenę właściwości trybologicznych badanych substancji smarowych prowadzono w następujących warunkach pomiarowych: próbka obrotowa pierścień zewnętrzny łożyska E-8 ze stali łożyskowej 1H-5 o twardości 63-65 HRC, przeciw próbki ze stali 45 o twardości 35 HRC prędkość obrotowa- 500 obr/min., prędkość ślizgania, 7 m/s, współczynnik stabilizacji obrotów $n = \%$, temperatura substancji smarowej 293 K, zakres nacisków jednostkowych (przy powierzchni 62 2przeciwpróbek równej mm)- 0 600 MN/m, naciski jednostkowe narastają liniowo od zera do obciążenia zatarcia, 63-objętość badanej próbki 50 cm. Przed przystąpieniem do badania substancji smarowych, węzeł tarcia poddawany był docieraniu do chwili uzyskania współczynnika tarcia technicznie suchego $\mu_m = 0,55$ przy obciążeniu równym 5 N. 65 Rys. 22. Węzeł tarcia trybometru USB-2- próbka obrotowa, 5 termometry układu pomiaro 2 silnik główny, wego, 3 przeciw próbki, 6 wkładki teflonowe, 4 czujnik temperatury, 7 śruby naprężające, 5 uchwyt przeciwpróbek 8 dynamometr, 6 tulejki teflonowe, 9 tensometry do pomiaru ob 7 korpus przyrządu, ciężenia normalnego, 8 komora wewnętrzna, 20 pokrętło do ręcznego 9 badana substancja, naprężania dynamometru, 0.- czujnik temperatury, 2 przekładnia ślimakowa, - komora zewnętrzna, 22 silnik krokowy, 2 ciecz termostatująca, 23 doprowadzenie badanej substancji smarowej 3 łożysko kulkowe, , 4 element sprężysty 24 zawór do odprowadzania substancji smarowej 66 Substancja smarowa w czasie przeprowadzania pomiaru była termostatowana. Najistotniejszym parametrem wynikowym jest wielkość siły tarcia. Natomiast pomiary temperatury pod powierzchnią tarcia oraz rezystancji w strefie tarcia traktowano jakościowo. Przeprowadzona ocena błędów wyznaczania siły tarcia pozwala stwierdzić, że błędy pomiarów są większe dla olejów bazowych niż dla olejów stosowanych w technice eksploatacyjnej. Dla olejów bazowych maksymalne średnie odchylenie standardowe wynosiło 7%, a dla oleju Hipol 5F -2%. Zróżnicowanie stopnia powtarzalności można tłumaczyć tym, że oleje eksploatacyjne zawierają szereg dodatków, które w wyniku reakcji z metalem stosunkowo łatwo tworzą reakcyjne warstwy ochronne przez co warunki tarcia ulegają stabilizacji. Natomiast reakcje trybochemiczne przebiegające w

środowisku węglowodorów /olejów bazowych/ są znacznie mniej powtarzalne co rzutuje dalej na zmniejszenie stopnia powtarzalności pomiarów. Powyższe uwagi dotyczą zakresu 62 obciążeń 300 600 MN/m, w zakresie obciążeń 0 300 MN/m maksymalne średnie odchylenie standardowe wynosi 5% /8/. 4.7.4. Badanie właściwości przeciwzużyciowych metodą radioizotopową. W zakładzie Metod Jądrowych Inżynierii Materiałowej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej opracowano szereg metod radioizotopowych, które ułatwiają dokonanie szybkiej oceny właściwości użytkowych środków smarowych /9 -20/. Wykonane dla potrzeb niniejszej pracy badania prowadzone były w warunkach laboratoryjnych, miały charakter porównawczy, a wyniki tych badań mogą stanowić wstępną ocenę użyteczności oraz jakości substancji smarowych. Do badań stosowano maszynę tarciovą pracującą w ruchu posuwisto zwrotnym. Węzeł tarcia stanowiły: 67- próbka z brązu łożyskowego o składzie: 0% mas. Sn, 0% mas. Pbi 80% mas. Cu w kształcie krążka o średnicy 20 mm, przeciw próbka ze stali 45 wykonana w zerowej klasie dokładności. Urządzenie pozwala na zmianę obciążenia w sposób skokowy. Badania zużyciowe wykonywano przy obciążeniach, 76, 2, 60, 4, 32 MPa, zachowując identyczne pozostałe warunki: prędkość ślizgania 0, 62m/s, czas pomiaru 900 sekund, temperatura substancji smarowej -293 K. Rys. 23. Schemat maszyny tarciovej pracującej w ruchu posuwisto zwrotnym ; z zastosowaniem techniki radioizotopowej do oceny wielkości zużycia: substancja smarowa, 2- próbka z brązu łożyskowego, 3 przeciw próbka ze stali 45. Próbki z brązu napromieniowano wiązką protonów wytwarzaną w akceleratorze liniowym protonów /ALP "Andrzej"/ o energii 6-3, 5 x 0 J/ok. 0 MeV/ uzyskując równomierne stężenie 665 izotopu promieniotwórczego cynku Zn w warstwie o grubości około 50 7mm. Badania przeprowadzono tzw. różnicową metodą, radioizotopową, która polega na bezpośrednim pomiarze spadku częstości zliczeń proporcjonalnych do zużycia liniowego. 68 Zaletą napromieniowania wiązką protonów jest niska aktywność, całkowita próbki przy wysokim stężeniu aktywności w cienkiej warstwie wierzchniej, co daje z kolei wysoką czułość pomiaru zużycia //. Czułość oznaczania zużycia jest wysoka 6-2i osiąga wartość 0 7mm w przypadku badania metodą różnicową. Wyniki pomiarów uzyskiwane dla poszczególnych obciążeń, podczas tarcia próbki z brązu po stalowej przeciw próbce przedstawiono w postaci histogramów, gdzie elementem wynikowym były obliczone średnie wartości szybkości zużycia wyrażone w 7mg/km drogi tarcia. Za wyniki pomiarów przyjmowano wartość średniej arytmetycznej z pięciu kolejnych obliczonych wartości zużycia. Wartość zużycia liniowego obliczono według wzoru: $I - I_6 \times a, - 6oi + 0z4Z = --- 4\dot{S}$, gdzie: I- początkowa częstość zliczeń,, -oi I- częstość zliczeń po czasie pracy,, -6ii+ 4S- droga tarcia w km, 4Z- zużycie liniowe w 7mg/km, a = h /I- współczynnik przeliczeniowy uzyskany, -6ww+ po skalowaniu aparatury wzorcami h- zmiana grubości warstwy znakowanej próbki, -6w+wzorcowej, której odpowiada zmiana częstości zliczeń I. , - w+ 69 4.7.5. Metodyka modelowych badań znacznikowych

635w obecności siarki S. 63 [Do próbek olejowych o objętości 00 cm wprowadzono 63 35po 0, 5 cm roztworu siarki S w benzenie. Aktywność każdej porcji wynosiła ok.0, 3 mCi / MBq/. Z każdej próbki pobrano wzorce o jednakowej objętości, dodano do nich ciekłe scyntylatory, a następnie wykonano pomiary radiometryczne. Stwierdzono, że różnice aktywności poszczególnych wzorców zawierają się w granicach błędu standardowego. Średnie odchylenie standardowe wynosiło 3%. Badano próbki brązu o średnicy 20 mm w temperaturze 323, 373, 423 K. Zanurzone w badanych roztworach próbki wygrzewano przez okres 2, 5, 7, i 0 godzin. Każdorazowo oznaczano względne stężenie siarki na powierzchniach próbek na podstawie pomiarów radiometrycznych. Próbki przed pomiarami odtłuszczano i suszono w identyczny sposób. [4.7.6. Metodyka badań wykonywanych za pomocą trybometru typu trzpień tarcza. [Węzeł tarcia trybometru stanowiła wirująca tarcza wykonana ze stali 45 oraz dwa stałe trzpienie z brązu B 00 -/Sn-0%, Pb-0%, Cu-80% /. Urządzenie pracowało ze stałą szybkością obrotową-, 2 m/s przy naciskach 0, 578; , 424; 2, 0 MPa. Jako środek smarowy stosowano roztwory siarczków XVI XIX w oleju parafinowym. Stężenie 63związków w oleju wynosiło 0, 025 mol/dm. Badane siarczki635znakowano siarką S w drodze syntezy. Wielkością mierzoną była zmiana stężenia badanych związków. 70Rys. 24. Schemat maszyny typu trzpień tarcza. Procentową zmianę stężenia siarki, a zatem stężenia badanych związków obliczano według wzoru: $J, -6i+ J-$ gdzie: $J-$ liczba impulsów tej próbki, $- 6i+ J-$ liczba impulsów na początku eksperymentu

4.7.7. Wyznaczanie zależności współczynnika tarcia od zadanego obciążenia za pomocą maszyny tarciowej Almen Wielanda Za pomocą maszyny tarciowej Almen Wielanda można badać właściwości ciekłych środków smarowych, past i stałych środków smarowych. W pojemniku z olejem wiruje walec o średnicy 6, 35 mm zaciskany dwoma półpanewkami 7f-7mm, l=5 mm. Szybkość obrotowa 200/min.. Półpanewki są dociskane hydraulicznie do trzpienia. Obciążenie na panewkach zmienia się stopniowo. 7Zadawanie obciążenia następuje w 30 sekundowych odstępach po 500 N na jeden stopień. Pomiar jest ukończony, kiedy dojdzie do zespawania lub urwania karbu na trzpieniu. Temperatura pod powierzchnią tarcia mierzona jest termoparą z dokładnością- 0, K. Współczynnik tarcia liczy się według instrukcji urządzenia dla każdego punktu pomiarowego według wzoru: $7m = F/ 2F, - 6R N+$ Schemat węzła tarcia przedstawiono na poniższym rysunku. Rys. 25. Schemat węzła tarcia maszyny tarciowej Almen-Wielanda. [4.7.8. Wyznaczanie zależności współczynnika tarcia i zużycia od temperatury za pomocą termotrybometru TTM-. Termotrybometr jest urządzeniem do badania środków smarowych z czterokulowym węzłem tarcia. Pracuje on przy niskich szybkościach obrotowych / lub 0 /min./ przy zewnętrznym ogrzewaniu węzła tarcia. Poprzez niską szybkość obrotową zapewnia się niską wartość energii wydzielanej w czasie tarcia, tak że temperatura punktu tarcia odpowiada prawie temperaturze otoczenia. Umożliwia to przeprowadzenie eksperymentów w warunkach quasi-

izotermicznych. Schemat urządzenia przedstawiono na rysunku 26, na stronie 73. Silnik poprzez przekładnie -2 i -3 napędza urządzenie. Wałek -4 przenosi ruch obrotowy na górną kulkę. Wirnik -5 jest izolowany i przystosowany do pomiarów rezystancji skojarzenia ciernego. Obciążnik -0 jest nakładany na wałek -4 pokrętłem -, układ centruje się sam i jest gotowy do pomiarów. Trzy dolne kulki znajdują się w uchwycie -6, który jest zamocowany na wiszącej na trzech stalowych linkach płytce torsyjnej -7. Z płytki tej wyprowadzony jest zderzak do napędzania czujnika momentu tarcia /przeliczanego na współczynnik tarcia podawany na wykresie/.Dane techniczne: Elementy pary trącej materiał kulek stal 00 Cr 6 odpowiednik stali LH-5-kulkiłożyskowe 7f 8 mm, Obciążenie 5 do 20 N zadawane stopniowo, Obroty -lub 0 /min, Szybkość ślizgania 0, 24 mm/s lub 2, 4 mm/s, 6 ciśnienie Hertza 300 N/mm przy obciążeniu 20 N, Zakres temperatur pracy 293 573 K. 73Rys. 26. Termotrybometr TTM, /22/. Silnik, 8 Czujnik pomiaru siły 2 Przekładnia napędzająca, tarcia, 3 Przekładnia włączająca, 9 Pojemnik ogrzewany 4 Wałek napędzający0- Obciążniki górną kulkę, Pokrętło opuszczania 5 Przenośnik pomiaru oporu obciążników elementów węzła tarcia, 2 Kolumna6 Uchwyt kulki, 3 Pokrętło regulacyjne 7 Płytką torsyjną, położenia łaźni. 74[4.8. Ocena materiału po badaniach tarciovymi modelowych. [Po badaniach trybologicznych oceniano stan elementów węzła tarcia oraz substancji smarowych. Wybrano także model odwzorowujący w sposób uproszczony warunki reakcji rzeczywistego węzła tarcia z badanymi związkami. Produkty reakcji po badaniach w układach modelowych poddano analizie. Wyniki badań analitycznych układów rzeczywistych i modelowych stanowiły podstawy oceny skuteczności działania omawianych związków w warunkach tarcia. [4.8.. Ocena warstw wierzchnich po badaniach trybologicznych. [Wszystkie elementy węzłów tarcia badano za pomocą mikroskopu metalograficznego firmy Reinchert oceniając wielkość i charakter zużycia. Po wstępnej selekcji badano powierzchnie próbek za pomocą elektronowego mikroskopu scanningowego typu JSM 80 firmy Jeol. Dla wybranych próbek wykonano profile składu chemicznego metodą AES za pomocą spektrometru elektronów Augeramodel 98-2807 firmy Varian. [4.8.2. Ocena substancji smarowej po badaniach trybologicznych. [Badano przede wszystkim substancje smarowe z trybometrów PT-p i Seta-Stanhope ponieważ umożliwiały one wykonanie testów w najcięższych warunkach tarciovych. Kompozycje smarowe poddano analizie metodą chromatografii cienkowarstwowej w celu identyfikacji zawartych w nich związków. Zawartość żelaza określano metodą absorpcji atomowej za pomocą aparatu AAS-N firmy Karl Zeiss Jena. Badania modelowe na proszkach. Właściwości stosowanych substancji oraz przemiany zachodzące w badanych układach określano za pomocą analizy instrumentalnej oraz klasycznej analizy chemicznej. W identyfikacji substancji stosowano dostępne metody analityczne. Jako model termicznych układów reakcyjnych zastosowano derywatografię. Wszystkie pomiary wykonano za pomocą derywatografu produkcji węgierskiej typ 500 Q firmy MOM system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey. Warunki pracy aparatu: zakres temperatur 273

K, Czułość DTA 500 7mV, DTG 500 7mV, TG 500 7mV. Program temperatury 5 K /min. Rutynowym badaniom derywatograficznym poddano wszystkie otrzymane, 3-dwualkilo 2-tia/3/ferrocenofany XVI XX. Badania przeprowadzono w celu określenia ich trwałości termicznej oraz charakteru przemian, którym ulegają wraz ze wzrostem temperatury. Ponadto prowadzono badania mieszanin związków metaloorganicznych i proszków żelaza oraz miedzi. W badanych układach reakcyjnych próbki zawierały testowany związek oraz proszek metalu w stosunku wagowym:5. Używano handlowych proszków żelazo "ferrum reductum" cz.d.a. firmy E.Merck, żelazo "ferrum reductum" firmy E.Merck częściowo utlenione, -miedź proszek POCh redukowany wodorem. Próbki proszków po badaniach derywatograficznych analizowano za pomocą spektrometru efektu Moessbauera w celu identyfikacji powstających związków żelaza z siarką.- 76 -[4.9. Badania w układach modelowych na drutach [Modelem badawczym o wzorującym reakcję w warunkach rzeczywistych było urządzenie do badania reaktywności metodą gorącego drutu według Barcrofta /52, 23/ zmodernizowanej zbudowane w Instytucie Materiałoznawstwa Organicznego WSI w Radomiu. Podczas eksperymentów nagrzewano cienki drut o średnicy 0, 08 mm /80 7mm/ impulsami prądowymi o małej częstotliwości rejestrując w sposób ciągły zmianę rezystancji drutu. Schemat blokowy urządzenia przedstawia rysunek 27 na stronie 76. Niektóre właściwości drutu firmy Isabellin wykonanego ze stopu miedzi przedstawiono w poniższej tabeli. [Tabela VI [Skład chemiczny oraz właściwości drutu używanego do badań Skład R Temperaturowy tt. Gęstość, Wyżej przedstawione druty wykorzystano do badania roztworów 63 pochodnych ferrocenu w oleju parafinowym $c = 0, 025 \text{ mol/dm}$, czas pomiaru wynosił 600 sekund. 77 Rys. 27. Schemat blokowy urządzenia do badania metodą gorącego drutu.. Symetryczny generator funkcji, 2. Regulator wypełnienia impulsu, 3. Wzmacniacz mocy, 4. Rezystancja mierzona, 5. Rezystancja wzorcowa, 6. Regulator symetrii impulsu, 7. Miernik spadku napięcia, 8. Miernik prądu, 9. Licznik impulsów, 0. Miernik temperatury,. Oscyloskop. 78 Według nomenklatury wprowadzonej przez Barcrofta /52, / posługiwano się pojęciem reaktywności. Reaktywność chemiczną badanych substancji charakteryzowano za pomocą parametru I/indeks reaktywności/, gdzie: , - $6R+I= R / R+ 7D R, -6R+$ Według autorów pracy /85/ przedział ufności dla poziomu ufności 68% wynosi $X 0, 05$ a dla poziomu ufności 90% wynosi $+X 0, 009$. Sposób opracowania statystycznego wyników badań.

Wyniki badań, uzyskiwane w czasie prowadzenia eksperymentów, stanowiące istotny element pracy, poddano ocenie statystycznej. W pracy przeprowadzono ocenę błędów wykonanych pomiarów oraz aproksymację pewnych charakterystycznych zależności.[4.0.. Ocena błędów pomiarów zużycia /24 26 /. [Przed rozpoczęciem badań seryjnych wykonano pomiary zużycia dla wybranych substancji smarowych zawierających badane związki. Dla wymienionych substancji przy kolejnych/zgodnych z Polską Normą/ obciążeniach wykonano za pomocą aparatu czterokulowego po 30 pomiarów wielkości zużycia w celu sprawdzenia hipotezy o

normalności rozkładu badanych cech fizycznych. Zastosowano statystyczne testy zgodności62 Lambda- Kołmogorowa oraz Chi kwadrat/Ż /. Przy poziomie istotności 7a = 0, 050testy dawały wyniki pozytywne wobec powyższego ocenę błędów pomiarów przeprowadzono przy założeniu normalności rozkładu danej cechy. 79 Ocenę błędów pomiaru prowadzono według przedstawionego poniżej schematu:

n liczba kolejnych pomiarów d, - 6i _+Wyznaczenie średniej arytmetycznej d dla n kolejnych pomiarów:, - 6n+9S d 6i, -_+ 6i = d = -- n Wyznaczenie odchylenia średniego /standardowego/, - 0+56 6n, - 0/62+-0/ 9Ś d- d, - 6i+ 0/z z i =, -0r+"S= --- n Wyznaczenie długości przedziału ufności na poziomie ufności /7B = 0, 9979/ t, n -6x Ś, - 7b+q = 2 6x 5 6rn t, n -- kwantyl, t Studenta, - 7b_+Wyznaczenie procentowego błędów pomiaru p = q/d 6x 00 /% / Schemat XI. Metoda wyznaczania błędów. 80[4.0.2. Dobór funkcji aproksymującej zależność parametrów mierzonych od parametrów zadanych. [W pracy przeprowadzono aproksymację następujących zależności funkcyjnych: wielkość zużycia od przyłożonego obciążenia wielkość zużycia od temperatury- wartość współczynnika tarcia od temperatury wartość współczynnika tarcia od nacisków Do aproksymacji funkcji jednej zmiennej zastosowano program APRB /26, 27/. Program ten wyznacza parametry funkcji:

- [1/ $y = a + b\dot{z}$, 62
- [2/ $y = a + bx + c\dot{z}$, 62 83
- [3/ $y = a + bx + c\dot{z} + d\ddot{z}$, 6b
- [4/ $y = a\dot{z}$, 6bx [5/ $y = a 6x e$
- [7/ $y = a + b/\dot{z}$,
- [8/ $y = a/b + \dot{z}$,

aproksymujących badaną zależność podaną w postaci ciągu par. Oprócz programu APR wykorzystano program aproksymujący" Metoda " napisany w języku Pascal. Program "Metoda" wprowadza dwa współczynniki pozwalające na ocenę dopasowania danej funkcji do wyników pomiaru. Współczynniki te, to suma kwadratów odchylenia funkcji, oraz współczynnik korelacji pomiędzy wynikami pomiarów i aproksymowaną funkcją. Program "Metoda" stosowano z wykorzystaniem komputera IBM/PC/AT obliczone wyniki wyprowadzane były bezpośrednio na monitor lub /i/ alternatywnie na drukarkę.