

Waldemar TUSZYŃSKI*

STARZENIE SAMOCHODOWYCH OLEJÓW PRZEKŁADNIOWYCH. CZĘŚĆ III. WPŁYW NA ZUŻYCIE MODELOWEGO WĘZŁA TARCIA

DEGRADATION OF AUTOMOTIVE GEAR OILS. PART III. AN INFLUENCE ON SLIDING WEAR OF A MODEL TRIBOSYSTEM

Słowa kluczowe:

samochodowy olej przekładniowy, starzenie środków smarowych, zużycie, aparat czterokulowy, SEM, EDS

Key-words:

automotive gear oil, lubricant ageing, wear, four-ball tester, SEM, EDS

Streszczenie

Zbadano właściwości przeciwwzużyciowe oraz wyznaczono współczynnik tarcia dla dwóch samochodowych olejów przekładniowych klasy jakościowej API GL-3 i GL-5, które poddano procesom laboratoryjnego starzenia przez zanieczyszczanie pyłem (w ilości 100, 500 i 1000 ppm),

* Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy (ITeE – PIB), Zakład Tribologii, ul. Pułaskiego 6/10, 26–600 Radom.

wodą (1, 5 i 10% obj.) i utlenianie (przez 25, 50 i 100 h). Badania wykonano za pomocą aparatu czterokulowego pracującego w styku ślizgowym w umiarkowanych warunkach tarcia.

Stwierdzono, że zanieczyszczenie badanych olejów pyłem w warunkach smarowania cienkim filmem olejowym pogarsza ich właściwości przeciwzużyciowe. Obecność wody w stężeniu 1% lub wyższym powoduje gwałtowne pogorszenie właściwości przeciwzużyciowych, szczególnie oleju GL-5. Odmienna sytuacja występuje dla olejów utlenianych – obserwuje się poprawę właściwości przeciwzużyciowych po pierwszym, najkrótszym (25 h) okresie utleniania; po dłuższym czasie termooksydacji następuje pogorszenie tych właściwości, szczególnie widoczne dla oleju GL-3. Zatem czynnikiem najbardziej negatywnie wpływającym na właściwości przeciwzużyciowe oleju przekładniowego jest zanieczyszczenie wodą.

Nie stwierdzono korelacji pomiędzy „stopniem” starzenia olejów a wartościami współczynnika tarcia.

Wyniki badań tribologicznych zinterpretowano w oparciu o analizy warstwy wierzchniej śladu zużycia za pomocą SEM i EDS.

WPROWADZENIE

Starzenie oleju smarowego jest procesem nieuniknionym w trakcie użytkowania węzła tarcia i jest wynikiem oddziaływania wymuszeń eksploatacyjnych, takich jak temperatura, obciążenie, prędkość i środowisko. Prowadzą one do pogorszenia, a w ostatecznym wypadku utraty zdolności eksploatacyjnej i konieczności wymiany oleju.

Na podstawie prac [L. 1, 2] zidentyfikowano następujące przemiany mające miejsce w objętości eksploatowanego oleju smarowego:

- utlenianie i polimeryzacja węglowodorów,
- tworzenie kwasów i żywic,
- zmniejszenie się stężenia dodatków uszlachetniających,
- mechaniczna destrukcja wiskozatorów, a przez to zmniejszenie wskaźnika lepkości,
- wzrost zawartości zanieczyszczeń stałych pochodzących z zużywania współpracujących elementów (cząstki stali, brązu, tlenków różnych metali, gumy),
- wzrost zawartości zanieczyszczeń stałych pochodzących z otoczenia (pył, cząstki gruntu),

- wzrost zawartości wody,
- zanieczyszczenie produktami działania bakterii.

W celu ilościowego ujęcia efektów starzenia dokonano analizy handlowego, mineralnego oleju przekładniowego klasy API GL-3 – świeżego i po przebiegu 50 000 km w skrzyni biegów samochodu Fiat 126p (do analiz losowo wybrano jeden samochód). W **Tab. 1** przedstawiono wybrane wskaźniki fizykochemiczne dla oleju świeżego i eksploatowanego. Lepkość oznaczono symbolem ν , wskaźnik lepkości WL, liczbę kwasową TAN, zawartość wody H_2O , a zawartość zanieczyszczeń stałych ZS.

Tabela 1. Wskaźniki fizykochemiczne dla oleju przekładniowego przed i po eksploatacji w skrzyni biegów samochodu osobowego [L. 3]

Table 1. Psychicochemical properties of the automotive gear oil – fresh and after usage in the transmission of a car

Olej	ν_{40} [mm ² /s]	ν_{100} [mm ² /s]	WL	TAN [mg KOH/g]	H ₂ O [ppm]	ZS [% obj.]
Świeży	163,8	15,0	90	0,81	23	≈ 0,00
Eksploatowany	125,9	12,2	85	1,09	129	0,20

Po przebiegu 50 000 km, zgodnie z przewidywaniami, wzrosła znacznie zawartość w eksploatowanym oleju zanieczyszczeń stałych i wody; odnotowano także wzrost liczby kwasowej. Podkreślić tu należy, że lepkość oleju spadła, i to w sposób dość znaczny, co może świadczyć o tym, że w czasie eksploatacji nastąpiła degradacja struktury chemicznej węglowodorów (skrócenie długości łańcuchów), prawdopodobnie w wyniku mechanicznego oddziaływania smarowanych części (koła zębate, łożyska, synchronizatory).

Skrzynie biegów pojazdów samochodowych szczególnie narażone są na zanieczyszczenia pochodzące ze środowiska. W przeciwieństwie do dużych, stacjonarnych przekładni zastosowanie filtracji oleju jest tu niemożliwe, z wyjątkiem magnesu umieszczonego w korku spustowym, który wylapuje jedynie cząstki ferromagnetyczne. Co więcej, produkty zużycia pochodzące np. z kół zębatach, mogą się przedostać w strefę styku innych węzłów, np. łożysk tocznych. Zatem w takich układach zmiany starzeniowe oleju będą wywierać istotny wpływ na trwałość smarowanych części.

Artykuł ten stanowi trzecią, ostatnią część pracy dotyczącej badania wpływu starzenia samochodowych olejów przekładniowych różnych klas

jakościowych na najgroźniejsze formy zużycia elementów przekładni zębatych. Analizowano w niej właściwości eksploatacyjne olejów klasy API GL-3 i GL-5, które poddano procesom laboratoryjnego starzenia przez zanieczyszczanie pyłem, wodą i utlenianie.

Część I [L. 4] dotyczyła wpływu starzenia olejów na zacieranie (*scuffing*). Stwierdzono w niej, że ani obecność pyłu, ani wzrost jego koncentracji w badanym oleju praktycznie nie wpływa na właściwości przeciwwzatarciowe. Natomiast zanieczyszczenie oleju wodą powoduje pogorszenie tych właściwości. Utlenianie ma wpływ raczej pozytywny, ale przy dłuższym jego czasie właściwości przeciwwzatarciowe mogą ulec pogorszeniu (olej GL-3).

Część II [L. 5] dotyczyła wpływu starzenia olejów na powierzchniowe zużycie zmęczeniowe (*pitting*). Stwierdzono w niej, że starzenie olejów zasadniczo przyczynia się do obniżenia powierzchniowej trwałości zmęczeniowej. Wyjątek odnotowano jedynie w przypadku utlenianego oleju klasy GL-5, dla którego trwałość zmęczeniowa albo nie zmienia się, albo następuje nawet jej wyraźny wzrost dla najdłuższych czasów utleniania.

Z obu powyższych prac wynika, że czynnikiem najbardziej pogarszającym właściwości eksploatacyjne oleju przekładniowego jest zanieczyszczenie wodą. Z kolei utlenianie oleju może mieć na jego właściwości wpływ korzystny. Z wymienionych prac wynika także, że oleje klasy GL-5 wykazują większą odporność na szkodliwy wpływ procesów starzenia.

Niniejszy artykuł dotyczy badania wpływu starzenia olejów przekładniowych na zużycie występujące w skoncentrowanym styku ślizgowym w umiarkowanych warunkach tarcia (w przeciwieństwie do badania zacierania, które odbywa się w warunkach tzw. ekstremalnych). Tego typu forma zużycia, oprócz *scuffingu* i *pittingu*, jest powszechna w trących się częściach maszyn w czasie normalnej eksploatacji. Zbadano także wpływ starzenia oleju na współczynnik tarcia; problemy tarcia węzłów smarowanych olejami starzonymi poruszane są w literaturze znacznie rzadziej niż problemy zużycia.

APARATURA BADAWCZA I ELEMENTY TESTOWE

Badania zużycia wykonano za pomocą aparatu czterokulowego T-02. Dolne kulki zaciśnięte były w uchwycie tak, aby nie mogły się obracać –

obracała się tylko kulka górna – dzięki czemu uzyskano czyste ślizganie. Aparat T-02 został opracowany i jest wytwarzany w ITeE-PIB. Wyposażono go w skomputeryzowany system sterująco-pomiarowy.

Dodać należy, że od wielu lat aparat czterokulowy jest jednym z najpowszechniej stosowanych urządzeń do tribologicznych badań olejów smarowych [L. 6].

Elementami testowymi były kulki łożyskowe o średnicy nominalnej 1/2", wykonywane ze stali łożyskowej LH15. Chropowatość powierzchni charakteryzowana parametrem R_a wynosiła 0,032 μm , a twardość 60–65 HRC.

Przed badaniami tribologicznymi elementy testowe myto w benzynie ekstrakcyjnej w myjce ultradźwiękowej w ciągu 10 minut, a następnie suszono na powietrzu.

Powierzchnię śladu zużycia zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i spektrometru z dyspersją energii (EDS). Przed analizami próbki myto w myjce ultradźwiękowej w n-heksanie, w ciągu 5 minut. Analizy SEM/EDS wykonano w tzw. wysokiej próżni, stosując napięcie przyspieszające 15 kV.

METODYKA BADAŃ

Właściwości przeciwzużyciowe badanego środka smarowego scharakteryzowano za pomocą tzw. granicznego obciążenia zużycia, oznaczonego symbolem G_{oz40} . Badania wykonano według metody podanej w PN-76/C-04147. Zmieniono tylko obciążenie węzła i czas trwania biegu. Przyjęto obciążenie 392 N i czas 3600 s – zgodnie z ASTM D 4172-82. Indeks „40” w G_{oz40} oznacza obciążenie wyrażone w kG. Prędkość obrotowa wrzeczona wynosiła 500 obr./min (prędkość poślizgu 0,19 m/s).

Graniczne obciążenie zużycia (G_{oz40}) odpowiada nominalnemu naciśkowi na powierzchni śladu zużycia pod koniec biegu. Oblicza się je ze wzoru (1):

$$G_{oz40} = 0,52 \frac{P}{d^2} \quad \left[\text{N} / \text{mm}^2 \right] \quad (1)$$

gdzie: P – obciążenie w czasie biegu [N], d – średnia średnica śladu zużycia [mm].

Im wartości wskaźnika G_{oz40} są wyższe, tym lepsza jest skuteczność badanego środka smarowego w zmniejszaniu zużycia.

Dodać tu trzeba, że badania tribologiczne według przyjętej metody wykonywano w warunkach umiarkowanych wartości obciążenia i prędkości, co pozwala na ocenę tzw. właściwości przeciwzużyciowych badanych olejów. Inne metody „czterokulowe” zakładają wykonywanie badań w warunkach znacznie wyższych obciążeń i prędkości, co umożliwia ocenę tzw. właściwości przeciwzatarciowych.

W czasie badań zużyciowych mierzono także moment tarcia i na jego podstawie obliczono współczynnik tarcia. Współczynnik tarcia obliczono na tej części charakterystyki, która odpowiada tarcu ustalonemu, a więc dla okresu pomiędzy 1200 a 3600 s biegu.

Chociaż PN-76/C-04147 zakłada wykonywanie minimum 3 powtórzeń biegu badawczego, w niniejszych badaniach przyjęto, że liczba powtórzeń ma wynosić przynajmniej 7. Powodem zwiększenia liczby biegów było zwiększenie powtarzalności dla niejednorodnych chemicznie starzonych próbek.

BADANE OLEJE I SPOSÓB ICH STARZENIA

W badaniach wykorzystano modelowe, samochodowe oleje przekładniowe, które przygotowano w Centralnym Laboratorium Naftowym w Warszawie. Były to oleje klasy jakościowej GL-3 i GL-5 według API.

Do oleju klasy GL-3 jako dodatek smarnościowy zastosowano handlowy pakiet oparty na dialkilotiofosforanach cynku (ZDDP), klasyfikowanych jako związki typu AW (przeciwzużyciowe). Natomiast w oleju klasy GL-5 pakiet smarnościowy zawierał związki siarkowo-fosforowe – typu EP (przeciwzatarciowe). Szczegółowe informacje na temat składu obu olejów zostały zastrzeżone przez CLN.

Oleje poddano procesom laboratoryjnego starzenia poprzez zanieczyszczanie specjalnym pyłem testowym PTC-D, wodą destylowaną i utlenianie (termooksydację) – **Tab. 2.**

Tabela 2. Laboratoryjne starzenie olejów przekładniowych

Table 2. Accelerated, laboratory ageing of the gear oils

Olej	Zanieczyszczenie pyłem testowym [ppm]	Zanieczyszczenie wodą [% obj.]	Czas utleniania [h]
API GL-3	100, 500, 1000	1, 5, 10	25, 50, 100
API GL-5	100, 500, 1000	1, 5, 10	25, 50, 100

Pył testowy przed wsypaniem do oleju był suszony w temperaturze 100°C przez okres 6 godzin. Pył dostarczyła firma LABBA z Krakowa. Jego główne składniki to SiO₂ (72,4% wag.) oraz Al₂O₃ (14,2%), a maksymalny rozmiar ziarna nie przekraczał 0,08 µm.

Utlenianie (termooksydację) olejów wykonano w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem specjalnego aparatu (łaźni). Przeprowadzono je w warunkach przyjętych według normy PN-81/C-96075 dotyczącej olejów przekładniowych Hipol, tj. w temperaturze 150°C, bez przedmuchu powietrza i bez obecności katalizatora. Po utlenieniu próbki olejów poddano badaniom fizykochemicznym, w których oznaczono m.in. liczbę kwasową i pola powierzchni w widmie IR pod pikami charakterystycznymi dla dodatków smarowościowych.

Przed każdym biegiem badawczym próbki olejów poddawano mieszaniu przez 30 min. W przypadku próbek z wodą po zmieszaniu używano trwałą w czasie badań emulsję.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

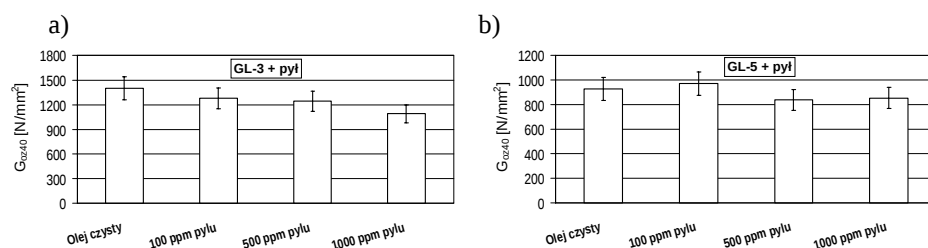
Wpływ zanieczyszczenia olejów pyłem testowym na zużycie

Na **Rys. 1** przedstawiono wartości granicznego obciążenia zużycia (G_{oz40}) uzyskane dla badanych olejów przekładniowych klasy API GL-3 i GL-5, czystych oraz zanieczyszczanych pyłem testowym PTC-D w zwiększającym się stężeniu. Na tym i na pozostałych wykresach dotyczących badań tribologicznych słupki błędów charakteryzują powtarzalność określoną w PN-76/C-04147.

Na podstawie **Rys. 1** stwierdzono, zgodnie z przewidywaniami, że – dla obu badanych olejów przekładniowych – im wyższa jest koncentracja pyłu testowego w badanym oleju, tym gorsze są jego właściwości przeciwzużyciowe, choć pogorszenie to nie jest znaczne.

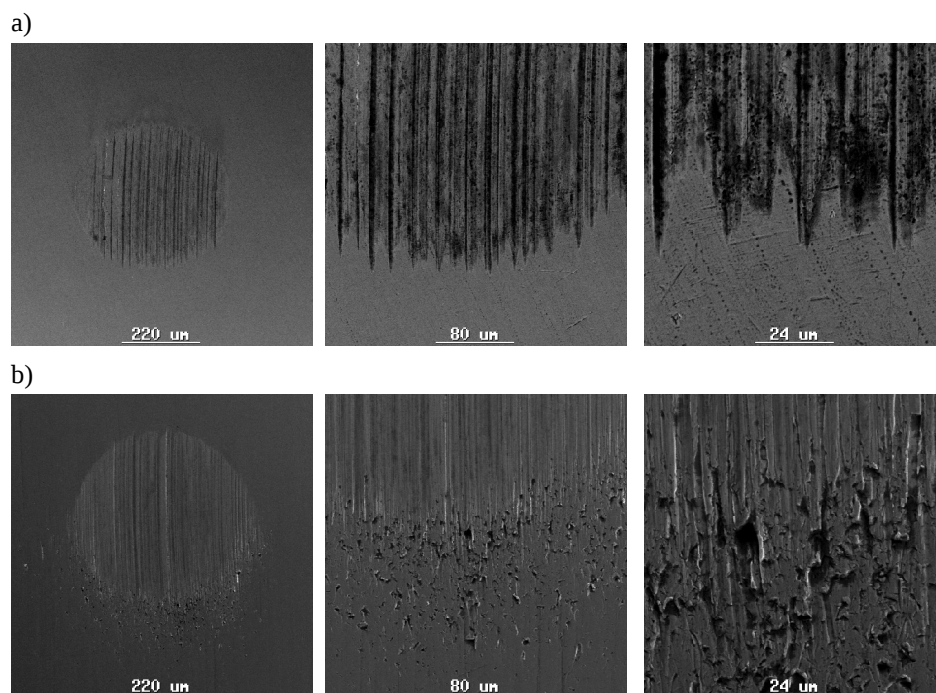
Należy także zwrócić uwagę na znacznie wyższą wartość granicznego obciążenia zużycia G_{oz40} dla oleju klasy GL-3 niż GL-5. Wynika to z działania dodatków przeciwzużyciowych obecnych w oleju GL-3, które w warunkach umiarkowanych wymuszeń są znacznie skuteczniejsze niż zastosowane w oleju GL-5 dodatki przeciwzatarciowe.

Kolejnym krokiem było wykonanie obserwacji powierzchni śladu zużycia za pomocą SEM. Obrazy skaningowe śladów zużycia dla oleju GL-3 czystego oraz z dodatkiem 1000 ppm pyłu pokazano na **Rys. 2**. Zdjęcia wykonano zwiększając powiększenie, przy czym skoncentrowano się na strefie wlotowej śladu.



Rys. 1. Graniczne obciążenie zużycia G_{oz40} otrzymane dla zanieczyszczanych pyłem olejów przekładniowych: a) olej GL-3, b) olej GL-5

Fig. 1. Limiting load of wear G_{oz40} obtained for the gear oils contaminated with the test dust: a) GL-3 oil, b) GL-5 oil



Rys. 2. Obrazy skaningowe (SEM) śladu zużycia dla oleju GL-3: a) olej czysty, b) olej zanieczyszczony 1000 ppm pyłu testowego

Fig. 2. SEM images of the wear scar for the GL-3 oil: a) pure oil, b) oil contaminated with the test dust at the concentration of 1000 ppm

Z **Rys. 2** zaobserwować można, że w wyniku ściernego działania pyłu pojawiły się w strefie wlotowej liczne defekty powierzchni: rysy, bruzdy i wgłębienia. Podobne defekty, choć występujące w znacznie mniejszym stopniu, obecne były także na śladzie zużycia powstałym dla oleju klasy GL-5 [L. 3].

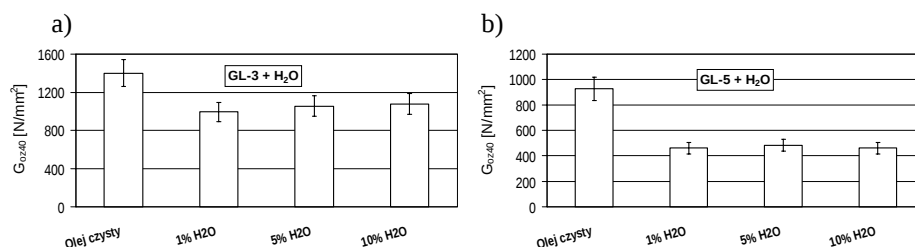
W celu stwierdzenia, jaki rozmiar cząstek jest odpowiedzialny za zużycie ściernie, oszacowano minimalną grubość filmu smarowego (EHD) dla warunków występujących w czasie badań zużyciowych. Obliczeń dokonano na podstawie procedury podanej przez B.J. Hamrocka i D. Dowsona, którą zaczerpnięto z pracy [L. 7]. Nie uwzględniono wpływu viskozatorów na ciśnieniowy współczynnik lepkości, wobec czego oszacowana grubość filmu smarowego może być niższa niż w rzeczywistości.

Oszacowana minimalna grubość filmu EHD była dla obu olejów podobna i wynosiła ok. $0,023\ \mu\text{m}$. Zatem zużywanie ściernie jest wynikiem mechanicznego oddziaływania cząstek o rozmiarach większych od $0,023\ \mu\text{m}$. Na podstawie składu granulometrycznego pyłu testowego [L. 3] stwierdzić można, że takich cząstek jest ok. 30% w pyłe, a więc ilość wystarczająca do znacznego zwiększania intensywności zużywania.

Negatywny wpływ zanieczyszczeń stałych w oleju stwierdzono także w pracach [L. 8–11]. Rozważając przyczyny negatywnego wpływu cząstek stałych na odporność na zużywanie, niektórzy badacze sądzą, że koncentracja cząstek stałych, mająca miejsce w strefie wlotowej styku, uniemożliwia dostateczne smarowanie pozostałej jego części [L. 12]. Mechanizm ten wydaje się przyczyniać do wzrostu zużycia także w niniejszych badaniach – strefa wlotowa przed śladem zużycia (Rys. 2) została silnie zdefektowana, co świadczy o akumulacji w tym miejscu dużej liczby cząstek ściernych.

Wpływ zanieczyszczenia olejów wodą na zużycie

Na Rys. 3 przedstawiono wartości granicznego obciążenia zużycia (G_{oz40}) uzyskane dla badanych olejów przekładniowych klasy API GL-3 i GL-5, czystych oraz zanieczyszczanych wodą destylowaną w zwiększającej się ilości.

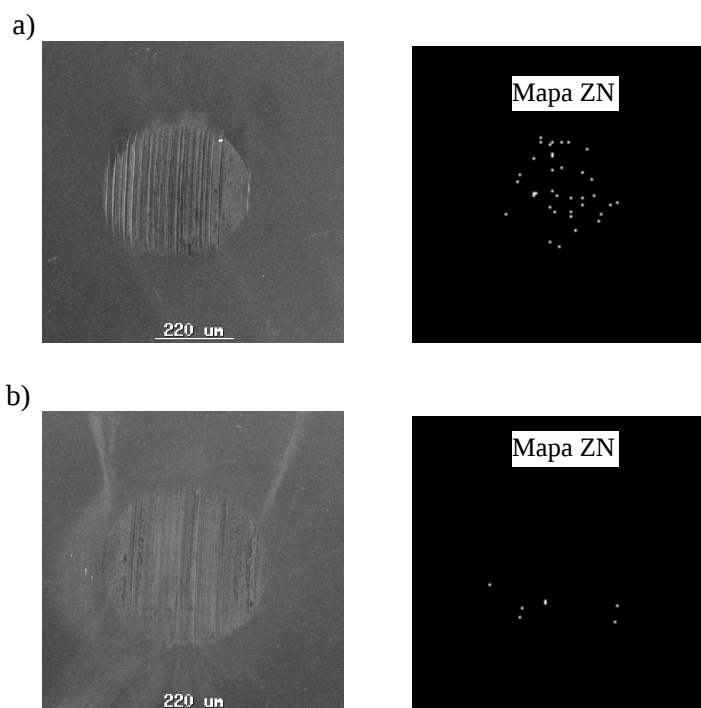


Rys. 3. Graniczne obciążenie zużycia G_{oz40} otrzymane dla zanieczyszczanych wodą olejów przekładniowych: a) olej GL-3, b) olej GL-5

Fig. 3. Limiting load of wear G_{oz40} obtained for the gear oils contaminated with water: a) GL-3 oil, b) GL-5 oil

Zaobserwować można, że obecność wody w badanym oleju w stężeniu 1% lub wyższym, powoduje gwałtowne pogorszenie właściwości przeciwzużyciowych, przy czym ma to miejsce w znacznie większym stopniu dla oleju przekładniowego klasy GL-5 niż GL-3.

Dla interpretacji otrzymanych wyników badań tribologicznych wykonano mikroanalizy śladu zużycia techniką SEM/EDS. Na **Rys. 4** zaprezentowano przykładowo mapy rozkładu cynku w warstwie wierzchniej śladu zużycia dla oleju GL-3 czystego i tegoż, zanieczyszczonego 10% wody.

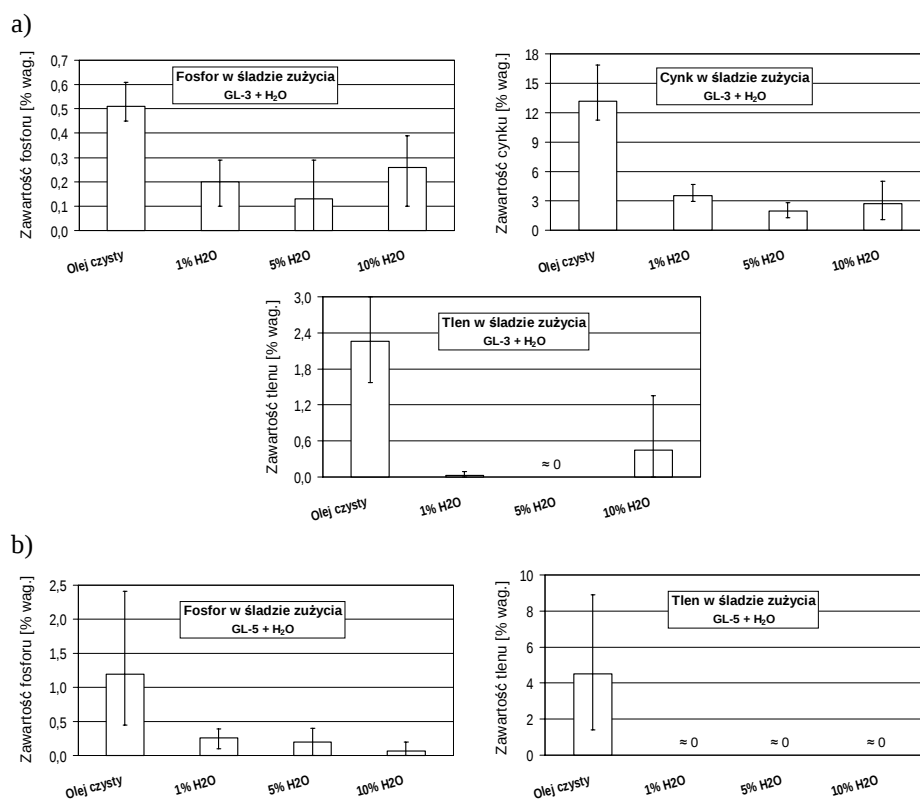


Rys. 4. Obrazy skaningowe (SEM) śladu zużycia dla oleju GL-3 oraz mapy EDS dla cynku: a) olej czysty, b) olej zanieczyszczony 10% wody

Fig. 4. SEM images of the wear scar for the GL-3 oil and EDS maps for zinc: a) pure oil, b) oil contaminated with water at 10% concentration

Z **Rys. 4** wyraźnie wynika, że zawartość wody w oleju znacząco wpływa na interakcje olej-powierzchnia, czego skutkiem jest wyraźne zmniejszenie się zawartości cynku w chemicznie zmodyfikowanej warstwie wierzchniej na skutek obecności wody.

Kolejnym krokiem było wykonanie mikroanalizy ilościowej. Ponownie użyto techniki SEM/EDS. Na **Rys. 5** zaprezentowano zawartość fosforu, cynku (cynk tylko dla oleju GL-3 zawierającego ZDDP) i tlenu w warstwie wierzchniej śladu zużycia dla obu zanieczyszczanych wodą olejów przekładniowych. Analizy wykonywano 3 razy – za każdym razem w innym miejscu śladu zużycia. Na wykresach podano wartości średnie wraz z zakresami pomiędzy zaobserwowaną minimalną i maksymalną zawartością analizowanych pierwiastków w różnych miejscach. Rozrzuty te nie wynikają zatem z precyzji pomiaru, ale ze stopnia niejednorodności składu pierwiastkowego powierzchni śladu zużycia.



Rys. 5. Zawartość fosforu, cynku (cynk tylko dla oleju GL-3) i tlenu w warstwie wierzchniej śladu zużycia dla zanieczyszczanych wodą olejów przekładniowych: a) olej GL-3, b) olej GL-5

Fig. 5. The concentration of phosphorus, zinc (Zn only for GL-3 oil) and oxygen in the surface layer of the wear scar for the gear oils contaminated with water: a) GL-3 oil, b) GL-5 oil

Analizując **Rys. 5** zaobserwować można, że dla obu zanieczyszczanych olejów przekładniowych wraz z dodaniem 1% lub więcej wody następuje gwałtowne zmniejszenie się stężenia w warstwie wierzchniej śladu zużycia fosforu, cynku (dla oleju GL-3) oraz tlenu.

Wiadomo, że w czasie tarcia ślizgowego w wyniku oddziaływania ZDDP (dodatek typu AW) obecnego w oleju GL-3 z powierzchnią stali powstaje w wyniku reakcji tribochemicznych stosunkowo gruba warstwa polifosforanów cynku [L. 13]. Z analizy przeglądu przedmiotowej literatury [L. 14] wiadomo, że warstwa polifosforanów pełni rolę przeciwzużyciową poprzez ograniczanie bezpośredniego styku wierzchołków mikronierówności powierzchni metalowych, a stąd zapobieganie szczieniom adhezyjnym.

W przypadku oleju GL-5, obecne w nim dodatki S-P (typu EP) tworzą w wyniku reakcji z powierzchnią stali związki siarki i fosforu, przy czym w warunkach umiarkowanych wymuszeń, a więc takich, jak zastosowane w niniejszych badaniach, to głównie związki fosforu pełnią istotną rolę w przeciwdziałaniu zużyciu [L. 15].

Zatem radykalne ograniczenie tworzenia się warstw przeciwzużyciowych sygnalizowane zmniejszeniem się zawartości fosforu, cynku i tlenu (olej GL-3) oraz szczególnie fosforu (olej GL-5) w warstwie wierzchniej śladu zużycia, jest prawdopodobnie przyczyną natychmiastowego pogorszenia właściwości przeciwzużyciowych obu badanych olejów przekładniowych po dodaniu do nich wody (**Rys. 3**).

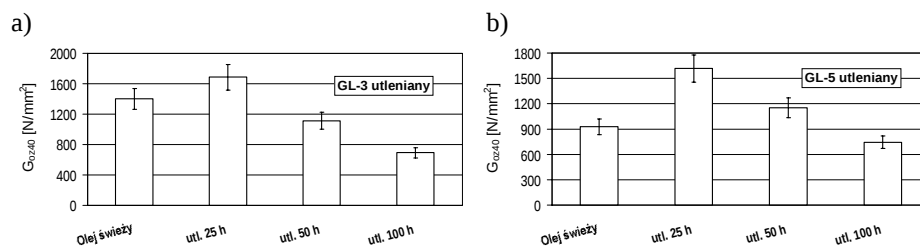
Za wzrost zużycia odnotowany dla olejów zanieczyszczonych wodą może odpowiadać także spadek lepkości wywołany obecnością wody, a więc mniejsza grubość filmu smarowego.

Wzrost zużycia spowodowany obecnością wody w oleju został także zaobserwowany przez autorów pracy [L. 10] podczas badań oleju przekładniowego klasy GL-3 na stanowisku przekładniowym.

Wpływ utleniania (termooksydacji) oleju na zużycie

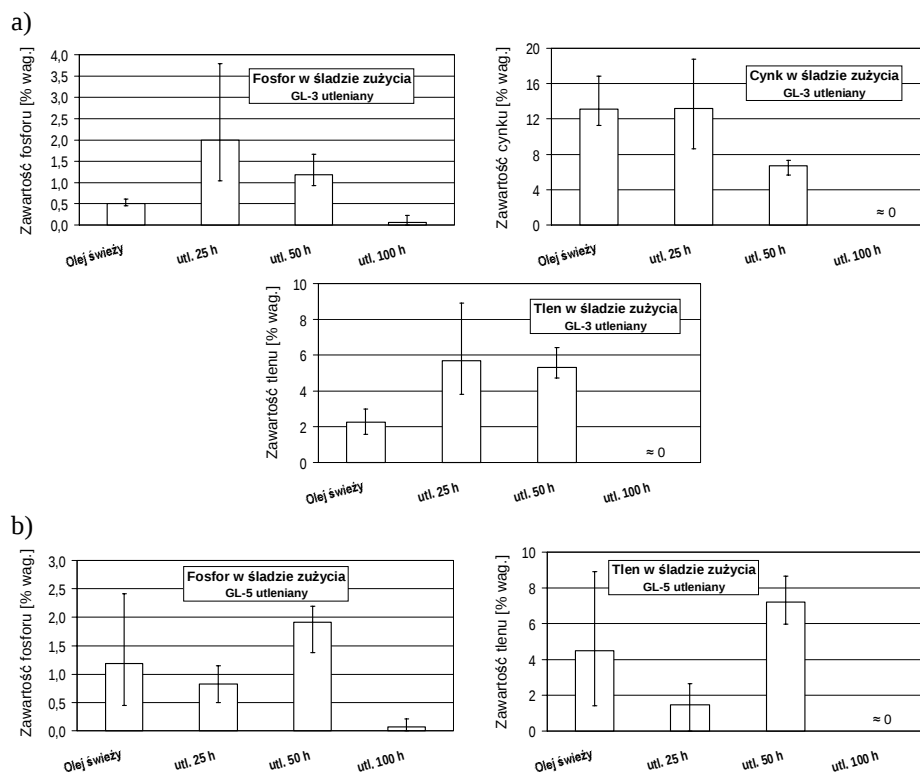
Na **Rys. 6** przedstawiono wartości granicznego obciążenia zużycia (G_{oz40}) uzyskane dla badanych olejów przekładniowych klasy API GL-3 i GL-5, świeżych oraz utlenianych w coraz dłuższym czasie.

Zaobserwować można, że właściwości przeciwzużyciowe ulegają poprawie dla obu olejów po pierwszym, najkrótszym okresie utleniania (25 h), co jest szczególnie widoczne dla oleju GL-5, aby po dłuższym czasie termooksydacji znacznie się pogorszyć.



Rys. 6. Graniczne obciążenie zużycia G_{oz40} otrzymane dla utlenianych olejów przekładniowych: a) olej GL-3, b) olej GL-5

Fig. 6. Limiting load of wear G_{oz40} obtained for the oxidised gear oils: a) GL-3 oil, b) GL-5 oil



Rys. 7. Zawartość fosforu, cynku (cynk tylko dla oleju GL-3) i tlenu w warstwie wierzchniej śladu zużycia dla utlenianych olejów przekładniowych: a) olej GL-3, b) olej GL-5

Fig. 7. The concentration of phosphorus, zinc (Zn only for GL-3 oil) and oxygen in the surface layer of the wear scar for the oxidised gear oils: a) GL-3 oil, b) GL-5 oil

Dla interpretacji uzyskanych wyników wykonano mikroanalizę ilościową za pomocą SEM/EDS. Na **Rys. 7** zaprezentowano zawartość fosforu, cynku (cynk tylko dla oleju GL-3 zawierającego ZDDP) i tlenu w warstwie wierzchniej śladu zużycia dla obu utlenianych olejów przekładniowych.

Analizując **Rys. 7** zaobserwować można, że dla obu utlenianych olejów przekładniowych, szczególnie przy najdłuższym czasie utleniania (100 h) następuje znaczące zmniejszenie się stężenia w warstwie wierzchniej śladu zużycia fosforu, cynku (dla oleju GL-3) oraz tlenu. Jest to spowodowane rozkładem termicznym i wyczerpywaniem się dodatków smarnościowych w olejach na skutek utleniania, co sygnalizowane jest znacznym spadkiem liczby kwasowej, a także zmianami w widmach IR polegającymi na znacznym zmniejszeniu się pola powierzchni pod pikiem 965 cm^{-1} charakterystycznym dla struktury P-O-C w dodatkach smarnościowych [**L. 3**].

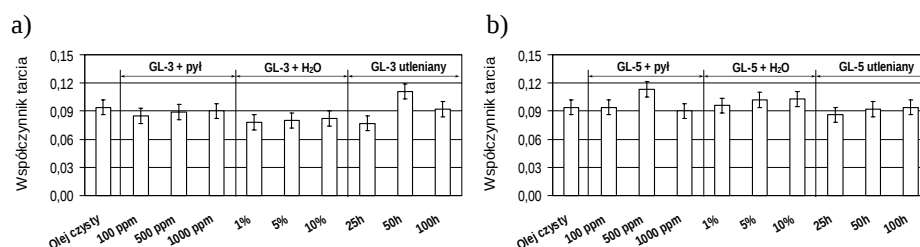
Znaczenie tworzenia się warstewek przeciwzużyciowych zawierających fosfor, cynk i tlen dla przeciwdziałania zużywaniu w czasie tarcia ślizgowego zostało omówione wcześniej. Zatem znaczące zmniejszenie się zawartości tych trzech pierwiastków w warstwie wierzchniej śladu zużycia sygnalizujące ograniczenie tendencji do tworzenia się warstw przeciwzużyciowych jest prawdopodobnie przyczyną pogorszenia właściwości przeciwzużyciowych dla obu badanych olejów przekładniowych przy najdłuższych okresach ich utleniania (**Rys. 6**).

Ze względu na kompleksowość przemian fizykochemicznych zachodzących w objętości oleju w czasie utleniania, jednoznaczna ocena ich wpływu na właściwości przeciwzużyciowe węzła tarcia nie jest jednak możliwa. Na przykład tworzące się w wyniku utleniania olejów wodoronadtlenki przyczyniają się do zwiększenia zużycia skojarzeń ślizgowych poprzez reakcje prowadzące do tworzenia tlenku i soli żelaza [**L. 16**]. W wyniku utleniania obserwuje się dodatkowo powstawanie zawiesin będących ciałami stałymi [**L. 17**], które mogą oddziaływać ściernie i przyspieszać zużywanie.

Z wyżej wymienionych powodów w literaturze spotyka się zupełnie odmienne dane na temat wpływu utleniania olejów na zużycie. Na przykład autorzy pracy [**L. 10**] badając olej przekładniowy klasy API GL-3 na stanowisku przekładniowym stwierdzili zwiększenie zużycia na skutek utleniania. Natomiast autorzy pracy [**L. 18**] dla oleju klasy GL-4 na podobnym stanowisku odnotowali zmniejszenie zużycia na skutek utleniania oleju.

Wpływ starzenia oleju na tarcie

Na **Rys. 8** przedstawiono wartości współczynnika tarcia uzyskane dla badanych olejów przekładniowych klasy API GL-3 i GL-5, świeżych oraz starzonych. Słupki błędów charakteryzują szerokość przedziału ufności obliczonego z prawdopodobieństwem 95%, uśrednioną dla wszystkich wyników.



Rys. 8. Wartości współczynnika tarcia otrzymane dla starzonych olejów przekładniowych: a) olej GL-3, b) olej GL-5

Fig. 8. Friction coefficients obtained for the aged gear oils: a) GL-3 oil, b) GL-5 oil

Analiza **Rys. 8** nie pozwala na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków co do wpływu „stopnia” starzenia oleju na uzyskane wartości współczynnika tarcia. Można jedynie domniemywać, że dla wszystkich próbek oleju w węzle tarcia występuje tarcie mieszane, zwłaszcza że uzyskane wartości współczynnika tarcia zawierają się w granicach 0,08–0,11, a więc w obszarze charakterystycznym dla tarcia mieszanego [L. 19, 20]. Potwierdza to, że badania tribologiczne według przyjętej metody wykonywano w warunkach umiarkowanych wymuszeń, co pozwoliło na ocenę tzw. właściwości przeciwzużyciowych badanych olejów.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zbadano właściwości przeciwzużyciowe oraz wyznaczono współczynnik tarcia dla dwóch samochodowych olejów przekładniowych klasy jakościowej API GL-3 i GL-5, które poddano procesom laboratoryjnego starzenia przez zanieczyszczanie pyłem (w ilości 100, 500 i 1000 ppm), wodą (1, 5 i 10% obj.) i utlenianie (przez 25, 50 i 100 h). Badania wykonano za pomocą aparatu czterokulowego pracującego w styku ślizgowym w umiarkowanych warunkach tarcia.

Stwierdzono, że zanieczyszczenie badanych olejów pyłem w warunkach smarowania cienkim filmem olejowym pogarsza ich właściwości przeciwzużyciowe. Zwiększenie zużycia wynika ze ściernego działania cząstek pyłu.

Zanieczyszczenie wodą w stężeniu 1% lub wyższym powoduje gwałtowne pogorszenie właściwości przeciwzużyciowych, szczególnie oleju GL-5.

Odmierna sytuacja występuje dla olejów utlenianych – obserwuje się poprawę właściwości przeciwzużyciowych po pierwszym, najkrótszym (25 h) okresie utleniania; po dłuższym czasie termooksydacji następuje pogorszenie tych właściwości, szczególnie widoczne dla oleju GL-3.

Stwierdzono, że czynnikiem najbardziej negatywnie wpływającym na właściwości przeciwzużyciowe oleju przekładniowego jest zanieczyszczenie wodą.

Pogorszenie właściwości przeciwzużyciowych olejów zanieczyszczonych wodą oraz utlenianych w najdłuższych okresach wynika ze zmniejszenia się tendencji do tworzenia warstewek przeciwzużyciowych zawierających fosfor, cynk i tlen; związki chemiczne zawierające te pierwiastki (np. polifosforany cynku dla oleju GL-3 zawierającego ZDDP) przeciwdziałają zużyciu na drodze zapobiegania szczepieniom adhezyjnym.

Nie znaleziono korelacji pomiędzy „stopniem” starzenia olejów a wartościami współczynnika tarcia.

Zatem starzenie oleju przekładniowego nie wywiera jednoznacznie negatywnego wpływu na jego właściwości przeciwzużyciowe, a może nawet mieć wpływ pozytywny (utlenianie w krótkim czasie).

LITERATURA

1. Baczewski K., Hebda M.: Filtracja płynów eksploatacyjnych. Tom 1. Wyd. MCNEMT, Radom 1991/1992.
2. Praca zbiorowa (red. Łuksa A.): Ekologia płynów eksploatacyjnych. Wyd. MCNEMT, Radom 1990.
3. Raport z grantu nr 8 T07B 001 21 (pod kier. W. Tuszyńskiego): Właściwości przeciwzużyciowe, przeciwzatarciowe i trwałość zmęczeniowa węzła tarcia jako efekt kompozycji i eksploatacji środków smarowych. Zakład Tribologii ITeE, Radom 2004.
4. Tuszyński W.: Starzenie samochodowych olejów przekładniowych. Część I. Wpływ na zacieranie modelowego węzła tarcia. Tribologia, 2005, nr 4, s. 291–308.

5. Piekoszewski W., Tuszyński W.: Starzenie samochodowych olejów przekładniowych. Część II. Wpływ na powierzchnię trwałość zmęczeniową modelowego wężła tarcia. *Tribologia*, 2005, nr 4, s. 221–244.
6. Pytko S.: Podstawy tribologii i techniki smarowniczej. Wyd. AGH, Kraków 1989.
7. Praca zbiorowa (red. Peterson M.B., Winer W.O.): *Wear control handbook*. ASME, New York 1980.
8. Spalek J.: Eksperymentalne badania wpływu pyłu węglowego w oleju smarującym na zużycie ściernie kół zębatych. *Hydraulika i Pneumatyka*, 2002, nr 4, s. 29–30.
9. Rogoś E., Grądkowki M., Janecki J.: Właściwości tribologiczne regenerowanych olejów do amoniakalnych sprężarek chłodniczych. *Tribologia*, 2000, nr 4, s. 613–626.
10. Yamada H. i inni: The influence of contamination and degradation of lubricants on gear tooth failure. *Materiały 6 Międzynarodowego Kongresu Tribologicznego EUROTRIB'93 w Budapeszcie*, 1993, s. 241–246.
11. Senatorski J.: Ocena oddziaływania mineralnych cząstek ściernych na zużywanie smarowanych skojarzeń ślizgowych. *Tribologia*, 2002, nr 2, s. 677–684.
12. Enthoven J., Spikes H.A.: Infrared and visual study of the mechanisms of scuffing. *Tribology Trans.* 1996, t. 39, s. 441–447.
13. Yin Z. i inni: Application of soft X-ray absorption spectroscopy in chemical characterization of antiwear films generated by ZDDP. Part I: the effects of physical parameters. *Wear*, 1997, t. 202, s. 172–191.
14. Nicholls M.A. i inni: Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. *Tribology International*, 2005, t. 38, s. 15–39.
15. Stachowiak G.W., Batchelor A.W.: *Engineering tribology*. Elsevier, Amsterdam 1993.
16. Rounds F.: Effects of hydroperoxides on wear as measured in four-ball wear tests. *Trib. Trans.* 1993, t. 36, nr 2, s. 297–303.
17. Biernat K.: Analiza zmian zachodzących w olejach smarowych podczas eksploatacji oraz kryteriów ich oceny. *Biuletyn WAT*, 1993, nr 8, s. 81–105.
18. Hohn B.-R., Michaelis K., Weiss R.: Influence of lubricant ageing on gear performance. *Materiały 2 Światowego Kongresu Tribologicznego w Wiedniu*, 2001, s. 363.
19. Zwierzycki W.: *Oleje, paliwa i smary dla motoryzacji i przemysłu*. Wyd. Rafineria Nafty Glimar – ITeE, Gorlice–Radom 2001.
20. Hebda M., Wachal A.: *Tribologia*. WNT, Warszawa 1980.

Recenzent:
Andrzej KULCZYCKI

Summary

In the devices like automotive transmissions a significant degradation of the lubricating oil due to exploitation takes place. It affects the life of components in the transmissions, like gears, rolling bearings, etc.

This paper concerns the influence of the gear oil degradation on sliding wear. The tribological tests were performed in a four-ball tester denoted as T-02, designed and manufactured at ITeE-PIB. The antiwear properties of the tested oils were determined in sliding motion at moderate load and sliding speed.

Two automotive gear oils of API GL-3 and GL-5 performance level were tested. Prior to the tribological testing, the oils had been contaminated with a special test dust (100, 500, 1000 ppm), distilled water (1, 5, 10% vol.) and oxidised (25, 50, 100 hrs). The way of oil contamination was typical of what takes place in automotive transmissions during exploitation. The contamination of the gear oils by the dust has a deleterious effect under conditions of thin-film lubrication; a drop in the antiwear properties of the oils is rather small. This drop results from the abrasive action of the dust particles.

The contamination of the gear oils by water at 1% or higher concentration causes a drastic drop in the antiwear properties of the oils, particularly GL-5 one.

The oil oxidation exerts a rather positive effect, particularly for the shortest oxidation time (25 hrs), but for the longest its periods the antiwear properties of the oxidised oil deteriorate (mainly GL-3 oil).

From the point of view of the resistance to sliding wear the most dangerous contaminant in automotive gear oils is water.

By using SEM and EDS for analysis of the worn surface, the author identified mechanisms of interaction between deteriorated oils and the surface, and related them to the tribological results. So, for oils contaminated with water and oxidised for the longest time periods increase in wear may be related to a decrease in the tendency to forming antiwear layers containing elements like phosphorus, zinc and oxygen (e.g. zinc polyphosphates in case of GL-3 oil containing ZDDP); such layers are known to prevent from creation of adhesive bonds.

There is no correlation between the "level" of oil degradation and friction coefficient.

It has been concluded that the degradation of the automotive gear oils does not exert a clear-cut negative influence on their antiwear properties, and may even have a positive effect like in case of oil oxidation for a short time.