

Rola procesów tribochemicznych w kształtowaniu właściwości przeciwzużyciowych środków smarowych

Jarosław Molenda

1. Wprowadzenie

Bezawaryjna praca maszyn i urządzeń mechanicznych wymaga m.in. aplikacji odpowiednio zaprojektowanych środków smarowych, efektywnie zabezpieczających współpracujące ruchome elementy skojarzeń tribologicznych przed negatywnymi skutkami tarcia. Nowoczesne środki smarowe umożliwiają dynamiczny rozwój technologiczny, prowadzący do wytwarzania nowej generacji urządzeń, które są eksploatowane często w ekstremalnych warunkach pracy, takich jak: wysokie i niskie temperatury, agresywne substancje chemiczne, oddziaływanie radiacyjne, a także ekstremalne obciążenia mechaniczne. Dodatkowym czynnikiem stymulującym postęp w technice jest rosnąca świadomość ekologiczna, wymuszająca opracowywanie rozwiązań, charakteryzujących się jak najmniejszym oddziaływaniem na środowisko naturalne [1]. Poprawę cech ekologicznych środków smarowych można uzyskać poprzez modyfikację baz olejowych oraz odpowiedni dobór dodatków uszlachetniających. Zagadnienie wytwarzania ekologicznych baz olejowych nie stanowi aktualnie trudności technologicznych, ponieważ opracowano wiele rozwiązań, które są już rutynowo stosowane w syntetycznych lub półsyntetycznych środkach smarowych. Natomiast istotnym zagadnieniem jest poszukiwanie wysoko efektywnych dodatków uszlachetniających do współczesnych środków smarowych, które skutecznie mogą ochraniać współpracujące elementy wężła tarcia i dodatkowo będą substancjami przyjaznymi dla środowiska naturalnego [2–5]. Odpowiedni i racjonalny dobór substancji uszlachetniających jest możliwy dzięki rozpoznaniu mechanizmów ich funkcjonowania w węźle tarcia oraz zidentyfikowaniu kierunków konwersji strukturalnej, przebiegającej podczas eksploatacji w skojarzeniu tribologicznym.

Celem artykułu jest scharakteryzowanie procesów tribochemicznych, zachodzących podczas tarcia z udziałem wybranych komponentów środków smarowych, które w zasadniczy sposób decydują o przebiegu tarcia, a w konsekwencji o jego podstawowych skutkach, którymi są opory ruchu i zużycie materiałowe.

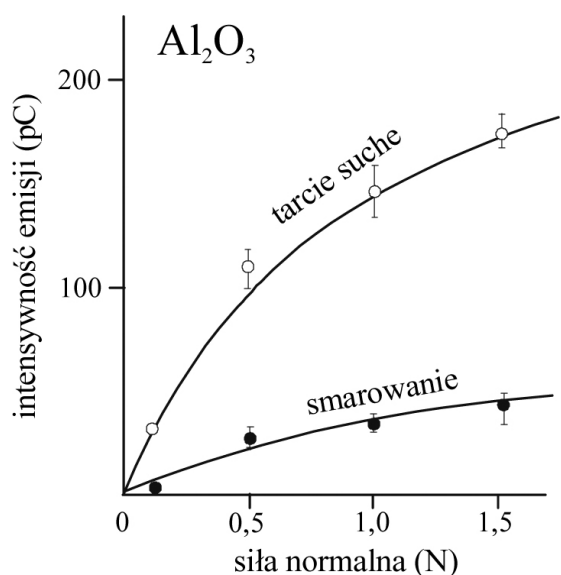
2. Ogólna charakterystyka procesów tribochemicznych

Oddziaływania powierzchniowe zachodzące w systemach tribologicznych na granicy faz materiał konstrukcyjny – środek smarowy w istotny sposób wpływają na warunki tarcia, smarowania i zużycia elementów wężła. W nietypowym reaktorze chemicznym, jakim jest skojarzenie tribologiczne – procesy

Streszczenie: Celem artykułu było omówienie procesów tribochemicznych, zachodzących podczas tarcia z udziałem wybranych komponentów środków smarowych, które w zasadniczy sposób decydują o przebiegu tarcia, a w konsekwencji o jego podstawowych skutkach, którymi są opory ruchu i zużycie materiałowe. Na podstawie doniesień literaturowych przedstawiono ogólną charakterystykę procesów tribochemicznych, związanych z generowaniem triboplazmy oraz emisją egzoelektronów, fotonów lub wolnych rodników i innych cząstek obdarzonych ładunkiem. Emitowanie tego typu aktywnych cząstek elementarnych inicjuje szereg reakcji tribochemicznych z udziałem komponentów środka smarowego, których produktami są m.in. związki organiczne, powstałe w wyniku konwersji strukturalnej zastosowanych dodatków uszlachetniających. Na podstawie wyników badań spektralnych przeprowadzonych przez autora artykułu wykazano w zdeponowanych produktach m.in. obecność związków o strukturze karboksylanów żelaza oraz związków cyklicznych, np. kompleksowych związków żelaza. Tym samym podczas tarcia przebiegają reakcje tribooksydacji wiązania nienasyconego oraz tlenoorganicznych grup funkcyjnych, a następnie tworzą się połączenia pomiędzy powstałymi grupami karboksylowymi i żelazem pochodzącym z materiału konstrukcyjnego wężła.

THE ROLE OF TRIBOCHEMICAL PROCESSES IN FORMATION ANTIWEAR PROPERTIES OF LUBRICANTS

Abstract: The aim of this work was the examination of tribochemical processes associated with shearing in the presence of complex lubricants. Additives used for lubricant production affect the resistance to motion and the resulting material wear. On the basis of literature reports, this paper presents the general characteristics of tribochemical processes related to the generation of triboplasma and the emission of exoelectrons, photons or free radicals as well as other charged particles. The emission of this type elemental particles initiates a series of tribochemical reactions involving the lubricant ingredient, whose products include organic compounds resulting from structural conversion of the additives. On the basis of spectral analyses, the author indicated the deposited products, among others, the presence of iron carboxylate and cyclic derivatives, e.g. complex iron compounds. Thus, during the friction, tribooxidation conversions of the unsaturated bonds and organo-oxygenated functional groups lead to the formation of derivatives of iron, released from the material.



Rys. 1. Zależność intensywności emisji cząstek ujemnych od obciążenia wężła [8]

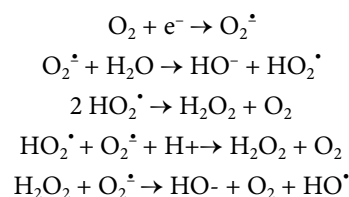
fizykochemiczne, przebiegające w warstwie wierzchniej, tworzą w większości przypadków układy interakcyjne (wykazujące efekt synergizmu, antagonizmu lub też konkurencji), zaś na jednej powierzchni w danych warunkach może jednocześnie zachodzić wiele procesów według różnych mechanizmów. W związku z tym precyzyjne ich rozpoznanie dla określonego systemu tribologicznego jest podstawowym zagadnieniem racjonalnego konstruowania, uwzględniającym już w fazie projektowej dobór odpowiedniego materiału warstwy wierzchniej, jak również rekomendowanej kompozycji smarowej [5].

W związku z powyższym szczególną uwagę poświęca się rozpoznaniu mechanizmów działania dodatków uszlachetniających, w tym o działaniu przeciwzużyciowym, których znajomość umożliwia odpowiednią racjonalną aplikację różnego typu komponentów do środków smarowych, które muszą spełniać coraz wyższe wymagania jakościowe, związane z ich użytkowaniem w zaawansowanych urządzeniach technicznych. Stosunkowo obszerny przegląd prac dotyczących poszukiwania dodatków przeciwzużyciowych oraz mechanizmów ich działania został opublikowany w *Current Opinion in Solid State and Materiale Science* [2], z którego jednoznacznie wynika, iż prowadzone są zaawansowane badania nad opracowaniem nowej generacji dodatków modyfikujących tarcie, które pozwolą na zastąpienie dotychczasowych preparatów o szkodliwym oddziaływaniu na środowisko naturalne, bez pogorszenia ich kluczowych funkcji eksploatacyjnych.

Współczesne badania wskazują, iż rozważanie właściwości tribologicznych powinno być prowadzone dla całego systemu tribologicznego, w skład którego wchodzi zarówno elementy wężła tarcia, substancje smarowe, jak również czynniki zewnętrzne (w tym: temperatura otoczenia, prędkości, naciski). Środki smarowe w wężle tarcia podlegają różnorodnym obciążeniom, które w istotny sposób oddziałują na strukturę chemiczną powierzchni trących oraz kompozycji olejowej,

powodując nawet generowanie triboplazmy w wyniku emisji egzoelektronów, fotonów lub wolnych rodników i innych cząstek [6, 7]. Efekt triboemisji cząstek posiadających ładunek elektryczny potwierdzono w warunkach tarcia granicznego takich materiałów, jak: żelazo, miedź, tlenek aluminium, azotek krzemu, krzem, teflon oraz nylon. Zarejestrowano emisję cząstek zarówno dodatnich, jak i ujemnych. Ponadto stwierdzono, że intensywność tej emisji wzrasta wraz ze wzrostem siły normalnej. Przykładową zależność dla tlenku glinu przedstawiono na rys. 1.

Emitowane cząstki elementarne mogą być inicjatorami szeregu przemian chemicznych, a zaktywowana w ten sposób powierzchnia materiału wężła tarcia stanowi dogodny obszar katalizy heterofazowej. Na skutek emisji elektronów z powierzchni roboczej uzyskuje ona ładunek dodatni, natomiast egzoelektron jest inicjatorem dalszych reakcji łańcuchowych [9]. Uwolniony elektron zostaje przyłączony do obecnego w przestrzeni wężła tarcia tlenu, co powoduje powstanie anionorodnika, który reagując następnie z parą wodną, generuje rodniki, biorące udział w reakcjach łańcuchowych z udziałem cząsteczek dodatków uszlachetniających. Proces ten można opisać następującymi równaniami reakcji [10]:



Istnieje także możliwość katalitycznego oddziaływania metali, prowadzącego do zintensyfikowania procesu utleniania cieczy smarowych. Efekt taki może być związany z przebiegającymi reakcjami red-ox pomiędzy wytworzonymi rodnikami a jonami metalu, powstałymi na skutek triboemisji elektronów czy też w wyniku przebiegających reakcji Fentona jonów żelaza z nadtlakiem wodoru. Aktywność katalityczna metali, związana z procesami utleniania i redukcji, uwarunkowana jest niskimi normalnymi potencjałami red-ox.

Ze względu na znaczenie tych procesów w technice są one badane w wielu ośrodkach naukowych zarówno w kraju, jak i za granicą. Obserwacje potwierdzające deponowanie na roboczych powierzchniach tarcia produktów innych niż węglowodory, stosowane jako środek smarowy, odnotował Morecroft, a potwierdzenie analitycznie obecności w oleju wyżej wymienianych cząsteczkowych związków organicznych powstających podczas tarcia zostało opublikowane przez Hsu i Klause w roku 1978. Uwzględniając wcześniejsze doniesienia o emisji egzoelektronów podczas tarcia, rozpoczęto łączenie tych doniesień i zainicjowano szeroko zakrojone badania procesów przebiegających podczas tarcia, które w istotny sposób wpływają na końcowy efekt zużycia materiału. W związku z powyższym problematyka badań tribochemicznych jest obszarem kluczowych badań pozwalających na rozpoznanie mechanizmów decydujących o efektywności działania środków smarowych [11, 12].

Jedną z intensywnie badanych grup dodatków uszlachetniających wykazujących aktywność tribochemiczną są substancje

nienasycone, zawierające w swej strukturze również inne aktywne ugrupowania atomów. Należy jednak zwrócić uwagę, iż sama obecność wiązania nienasyconego w strukturze cząsteczkowej dodatku nie jest warunkiem wystarczającym do wystąpienia efektu przeciwzużyciowego. Niektóre związki o niższych masach cząsteczkowych mogą nawet wykazywać działanie zwiększające zużycie [13].

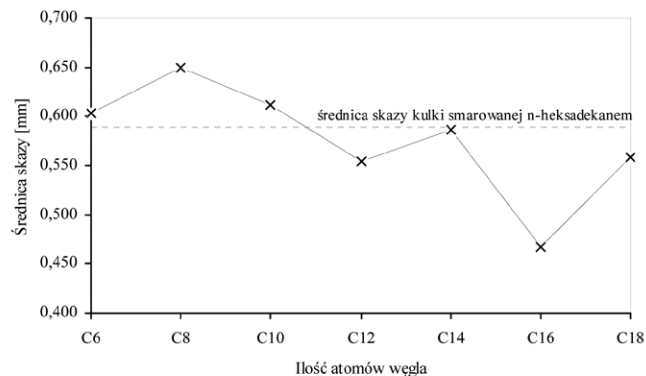
3. Wpływ budowy chemicznej dodatków na efektywność przeciwzużyciową kompozycji smarowej

W wyniku prac badawczych prowadzonych w warunkach modelowych (tj. w ściśle zdefiniowanej bazie węglowodorowej, którą był n-heksadekan, a także w symulowanych warunkach tarcia granicznego w styku skoncentrowanym typu kula – tarcza) stwierdzono, iż korzystnymi właściwościami przeciwzużyciowymi charakteryzują się substancje nienasycone o wyższych masach cząsteczkowych. W toku tych badań zaobserwowano prawidłowość, przedstawioną na rys. 2, z której wynika, iż wzrost długości łańcucha węglowodorowego olefin powoduje wzrost efektywności ich działania przeciwzużyciowego [14].

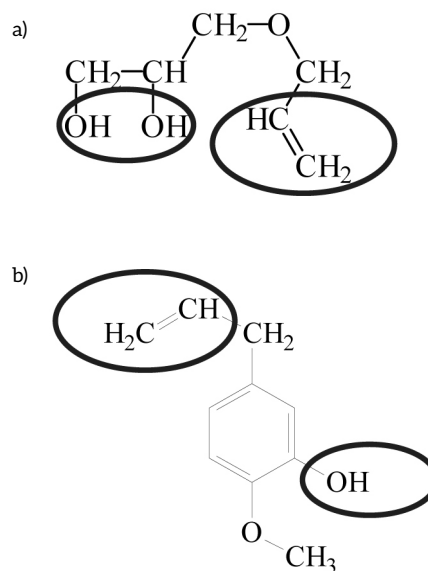
Z rys. 2 wynika również fakt niekorzystnego wpływu 1-heksenu, 1-oktenu oraz 1-dekenu na zużycie elementów wężła – w porównaniu z n-heksadekanem. Wprowadzenie tych substancji do heksadekanu pogorszyło jego właściwości smarne, wyraźnie zwiększając zużycie wężła tarcia. Interesujące natomiast jest wystąpienie minimum krzywej (rys. 2) dla 1-heksadekanu, co może wynikać z kompatybilności długości łańcuchów węglowodorowych w dodatku oraz w bazie olejowej [14].

Badania szerokiej grupy związków nienasyconych o różnej strukturze cząsteczkowej pozwoliły na zaobserwowanie, iż najwyższą efektywność przeciwzużyciową wykazują kompozycje smarowe uszlachetnione dodatkami zawierającymi w swych cząsteczkach łącznie wiązanie nienasycone oraz ugrupowania tlenowe (tj. hydroksylowe, estrowe, eterowe). Przeprowadzone badania tribologiczne pozwoliły na zbudowanie szeregu triboaktywnego, który hierarchizuje związki nienasycone (o takim samym położeniu wiązania nienasyconego, lecz z różnymi grupami funkcyjnymi) według kryterium redukcji zużycia wężła tribologicznego, smarowanego kompozycjami modelowymi zawierającymi 1% m/m dodatku wprowadzonego do n-heksadekanu w odniesieniu do zużycia wężła smarowanego jedynie n-heksadekanem [3]. Na podstawie przeprowadzonej hierarchizacji stwierdzono, iż negatywny efekt przeciwzużyciowy jest obserwowany w przypadku niskocząsteczkowych alkenów, a także związków nienasyconych posiadających dodatkowo grupy aminowe lub chlor.

Natomiast wśród zbadanych syntetycznych dodatków smarowych najlepsze właściwości przeciwzużyciowe wykazywały 3-alliloksy-1,2-propanodiol i 4-allilo-2-metoksyfenol (rys. 3). Uzyskane wyniki są spójne z badaniami dodatków z grupy hydroksykwasów, prowadzonymi przez Yu, Cao i Xue, w których wykazano ich wysoką efektywność przeciwzużyciową, związaną z tworzeniem się warstw granicznych, zbadanych za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) [15, 16].



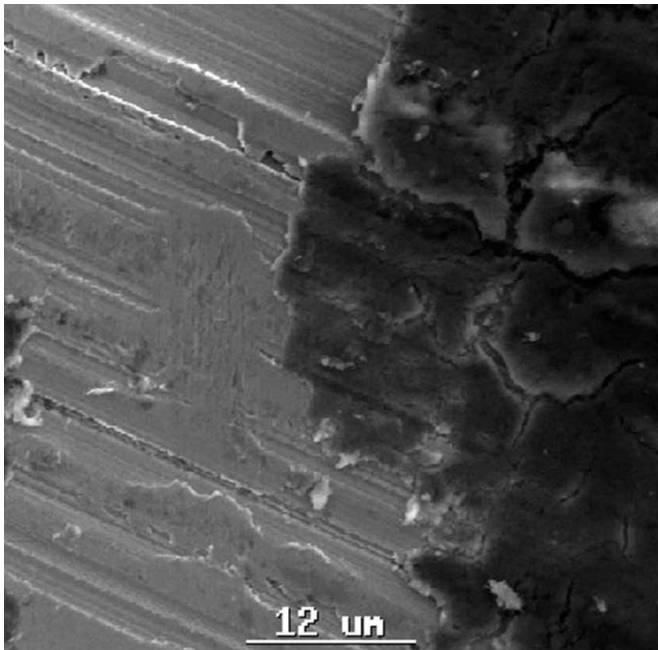
Rys. 2. Wpływ długości łańcucha 1-alkenów na zużycie elementów wężła tarcia, wykonanych ze stali [14]



Rys. 3. Struktura chemiczna dodatku nienasyconego z zaznaczonymi aktywnymi tribochemicznie grupami funkcyjnymi: a) 3-alliloksy-1,2-propanodiolu; b) 4-allilo-2-metoksyfenolu [15]

Identyfikacja struktury cząsteczkowej produktów przemian tribochemicznych deponowanych na roboczej powierzchni wężła tarcia (rys. 4), a w konsekwencji wnioskowanie o kierunkach i mechanizmach tych procesów, była możliwa dzięki wykorzystaniu szerokiego spektrum komplementarnych technik analitycznych, w tym: mikrospektrofotometrii w podczerwieni, rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów, a także mikroskopii elektronowej sprzężonej z mikroanalizą rentgenowską [17–19].

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że zasadniczym procesem przebiegającym w węzle tarcia jest utlenianie cząsteczki dodatku, najprawdopodobniej na skutek rodnikowego ataku na wiązanie nienasycone. W przypadku obecności dodatkowych grup funkcyjnych, tj. epoksydowej lub hydroksylowej, utlenianiu podlegają również wymienione



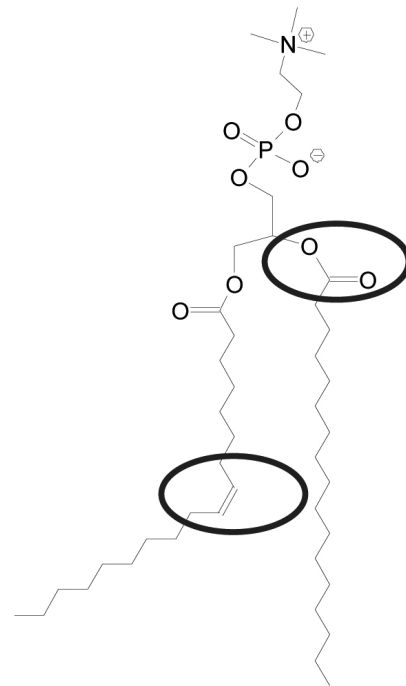
Rys. 4. Zdjęcie mikroskopowe powierzchni modelowego węzła tarcia z odłożonymi produktami przemian tribochemicznych, wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej [15]

ugrupowania. Końcowymi produktami tych przemian są związki tlenoorganiczne, zawierające w swej strukturze grupy hydroksylowe oraz karbonylowe, które umożliwiają dalsze oddziaływanie z aktywną powierzchnią metalu, prowadząc do tworzenia na roboczych powierzchniach tarcia cyklicznych związków kompleksowych typu kleszczowego (chelaty) lub soli kwasów karboksylowych.

Wyniki modelowych badań eksperymentalnych pozwoliły na ustalenie kilku ogólnych zasad, dotyczących roli dodatków nienasyconych w kształtowaniu właściwości przeciwzużyciowych kompozycji smarowej:

- właściwości przeciwzużyciowe kompozycji smarowej w stałych warunkach pracy są uzależnione od obecności aktywnych ugrupowań strukturalnych w cząsteczce dodatku uszlachetniającego, którymi są głównie wiązania nienasycone i tlenowe grupy funkcyjne;
- istnieje wpływ długości łańcucha cząsteczkowego substancji nienasyconych na wypadkowy efekt przeciwzużyciowego działania kompozycji smarowej;
- udowodniono także, iż obecność niektórych struktur cząsteczkowych (np. grupy aminowej lub chloru) wpływa niekorzystnie na generowanie warstw granicznych;
- w procesie tarcia odkładane są na powierzchniach skojarzenia tribologicznego substancje organiczne będące produktami triboreakcji z udziałem składników środka smarowego, w tworzeniu których istotną rolę odgrywają procesy oksydacyjne, katalizowane zaktwowanymi tarcio metalami.

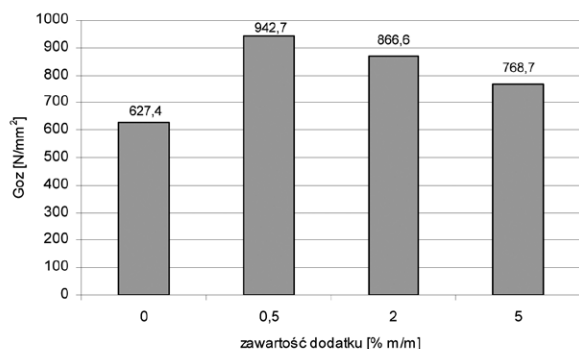
Badania modelowe wykazały, iż o aktywności przeciwzużyciowej dodatku uszlachetniającego decyduje obecność w jego molekułach aktywnych ugrupowań strukturalnych, w szczególności wiązań nienasyconych oraz tlenoorganicznych grup funkcyjnych. Efekty tych prac umożliwiły poszukiwanie preparatów



Rys. 5. Struktura cząsteczkowa lecytyny [15]

uszlachetniających, które można pozyskać z surowców naturalnych. Wśród dodatków pochodzenia roślinnego produkty chemicznych modyfikacji oleju rzepakowego i produkty termooksydacji oleju słonecznikowego wykazywały doskonałe właściwości przeciwzużyciowe, szczególnie w oleju syntetycznym typu poli- α -olefinowego (PAO) [20]. Badane kompozycje smarowe w istotny sposób wpływały na mechanizm kształtowania eksploatacyjnej warstwy wierzchniej, efektem czego była zmiana mikrostruktury powierzchni tarcia. Należy również zaznaczyć, iż wysoko efektywne dodatki przeciwzużyciowe można otrzymać z produktów odpadowych po rafinacji olejów roślinnych lub produktów konwersji chemicznej olejów roślinnych. Spośród odpadów szczególnie przydatne są szlamy pohydratacyjne, w których jednym z aktywnych składników jest lecytyna (rys. 5), a także tzw. kwasy porafinacyjne, zawierające wysokocząsteczkowe kwasy tłuszczowe [21, 22]. Porównanie efektywności przeciwzużyciowej syntetycznej węglowodorowej bazy olejowej PAO oraz kompozycji oleju PAO z dodatkiem otrzymanym ze szlamów pohydratacyjnych przedstawiono na rys. 6.

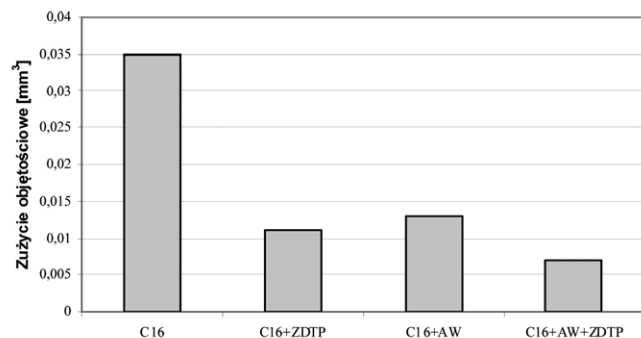
Przedstawione wyniki wskazują, iż najlepszymi właściwościami przeciwzużyciowymi, określanymi za pomocą granicznego obciążenia zużycia Goz40, wyznaczonego metodą czterokulową, charakteryzuje się kompozycja zawierająca 0,5% m/m dodatku w oleju PAO. Podobne oddziaływanie dodatku otrzymanego ze szlamów pohydratacyjnych obserwuje się w syntetycznym oleju poliestrowym [23]. Za obserwowane efekty oddziaływań przeciwzużyciowych odpowiedzialne są przemiany tribochemiczne aktywnych ugrupowań strukturalnych, a powstające produkty umożliwiają generowanie efektywnych warstw granicznych przeciwdziałających zużyciu się węzła tarcia [15, 24, 25].



Rys. 6. Zależność granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}) kompozycji smarowej na bazie PAO-4 od zawartości w niej dodatku otrzymanego ze szlamów pohydratacyjnych, stanowiących produkt odpadowy z procesu rafinacji olejów roślinnych [21]

4. Synergizm i antagonizm przeciwzużyciowy binarnych kompozycji dodatków uszlachetniających

Wyniki publikowanych prac pokazują także, iż mechanizmy działania dodatków w układach binarnych i wieloskładnikowych są bardziej złożone niż modelowych środków smarowych, zawierających pojedyncze dodatki uszlachetniające. Można wyróżnić trzy zasadnicze płaszczyzny oddziaływania pomiędzy dodatkami, tj.: fizykochemiczne i chemiczne oddziaływania pomiędzy komponentami zawartymi w oleju smarowym, oddziaływania synergiczne i antagonistyczne podczas tworzenia warstw granicznych, a także zmiany chemicznych procesów tworzenia warstw granicznych [26, 27]. Wszystkie te interakcje, występujące w systemie tribologicznym, mają istotny wpływ na przebieg procesów tribochemicznych, a w konsekwencji na wielkość zużycia współpracujących elementów wężła, co jest związane ze zdolnością do generowania warstw granicznych w warunkach tarcia granicznego i mieszanego [28, 29]. Przykładowo synergiczne oddziaływania przeciwzużyciowe obserwuje się w przypadku kompozycji zawierającej oprócz 3-alliloksy-1,2-propanodiolu (AW) również dialkyloditiofosforan cynku (ZDTP), szczególnie w podwyższonej temperaturze pracy wężła tarcia, co przedstawiono przykładowo na rys. 7.



Rys. 7. Wpływ składu kompozycji smarowej na zużycie objętościowe elementów wężła tarcia pracującego w temperaturze 80°C [30]

Analiza badań spektralnych (rys. 8) depozytów generowanych podczas tarcia przy udziale 3-alliloksy-1,2-propanodiolu potwierdziła powstawanie nowych produktów przemian chemicznych dodatków, które mogą aktywnie wpływać na redukcję zużycia materiałowego wężła tarcia.

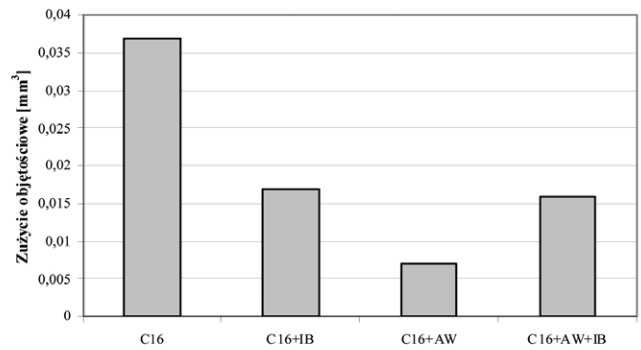
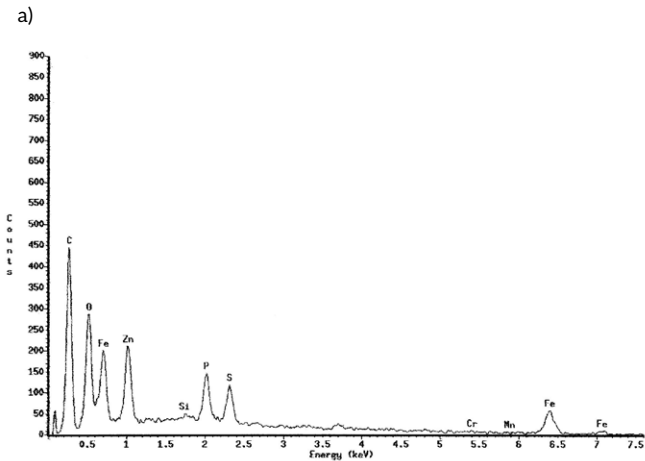
Wyniki prac eksperymentalnych wskazują również, iż dla zintensyfikowania efektu oddziaływania przeciwzużyciowego 3-alliloksy-1,2-propanodiolu, można stosować związki o strukturze cyklicznych amidów (np. kaprolaktam). Zaobserwowano także, iż efektywność działania kompozycji binarnej w temperaturze podwyższonej jest wyższa niż w przypadku temperatury pokojowej. Efekt ten jest skutkiem dostarczenia do systemu tribologicznego większej ilości energii, w wyniku czego następuje zintensyfikowanie szybkości reakcji chemicznych, przebiegających z udziałem komponentów tworzących substancję smarową. Ze względu na występowanie wyraźnego efektu synergicznego oddziaływania kompozycji dodatków w podwyższonej temperaturze przeprowadzono szczegółowe badania struktury chemicznej produktów odłożonych na warstwie wierzchniej elementów wężła tarcia, testowanych w temperaturze 80°C, które potwierdziły powstawanie produktów organicznych [31].

Ważnym wynikiem przeprowadzonych eksperymentów są obserwacje efektów antagonistycznych oddziaływania niektórych dodatków, w szczególności wykazujących działania dyspergujące z wprowadzonymi nienasyconymi dodatkami przeciwzużyciowymi (rys. 9). Przykładowo, obecność w kompozycji dyspergatora, tj. imidu kwasu bursztynowego (IB), zakłóca stabilność powstających warstw granicznych, co skutkuje pogorszeniem właściwości przeciwzużyciowych kompozycji na skutek obniżenia efektywności działania dodatku przeciwzużyciowego, np. 3-alliloksy-1,2-propanodiolu (AW), oraz powstających produktów przemian tribochemicznych.

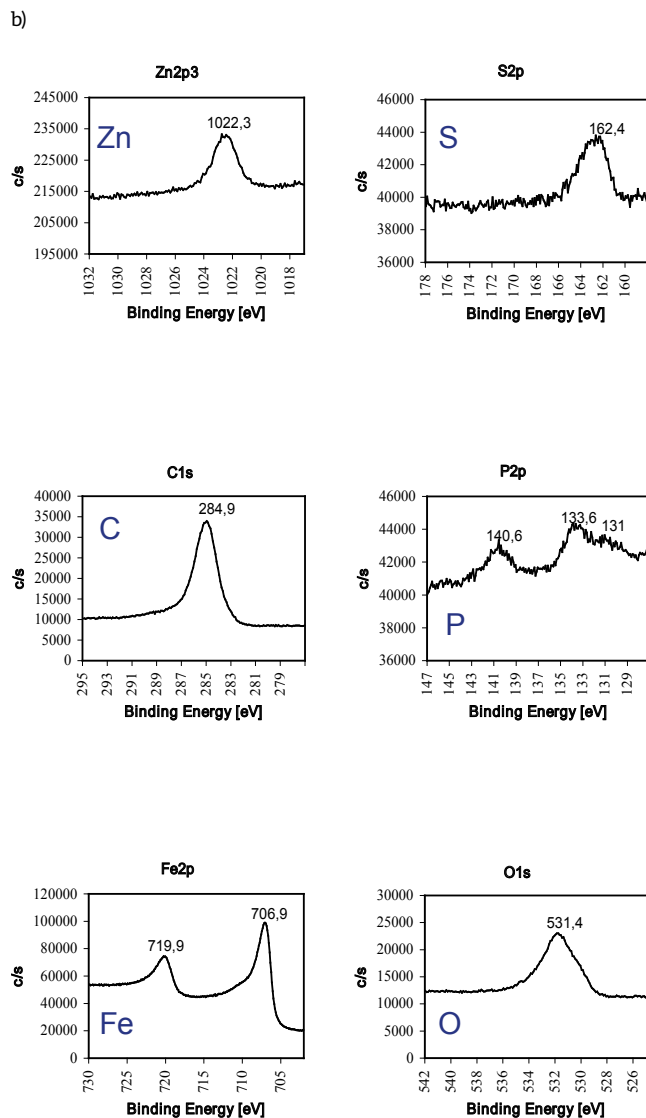
Podsumowując, można stwierdzić, iż efekt oddziaływania przeciwzużyciowego jest wypadkową przebiegających procesów chemicznych, prowadzących do budowania ochronnych warstw granicznych oraz interakcji pomiędzy komponentami środka smarowego.

5. Podsumowanie

Analiza zagadnienia kształtowania właściwości przeciwzużyciowych środków smarowych potwierdza jednoznacznie, iż decydujący wpływ na te właściwości ma struktura chemiczna zastosowanych dodatków uszlachetniających, umożliwiającą przebieg procesów tribochemicznych, a przede wszystkim tribooksydacyjnych. Efektem tych procesów jest generowanie produktów deponowanych na roboczych powierzchniach skojarzenia tribologicznego jako warstwy graniczne. Istotnym problemem podczas racjonalnego doboru pakietu dodatków są występujące pomiędzy nimi interakcje, które decydują o efekcie synergizmu lub antagonizmu przeciwzużyciowego. Wykazano, że skutecznymi dodatkami przeciwzużyciowymi są niektóre substancje chemiczne zawierające w swoich molekułach wiązania nienasycone oraz tlenowe grupy funkcyjne, które pozyskuje się na drodze syntezy chemicznej lub w wyniku obróbki olejów roślinnych, a także poprzez separację z odpadów po rafinacji olejów roślinnych.



Rys. 9. Wpływ składu kompozycji smarowej na zużycie elementów węża tarcia pracującego w temperaturze 20°C [32]




Rys. 8. Widmo EDS oraz pasma widm XPS produktów przemian tribochemicznych kompozycji smarowej zawierającej 3-allyloksy-1,2-propano- diol i dialkilditiofosforan cynku [15]

Literatura

- GRĄDKOWSKI M., MAKOWSKA M., MOLEND A J., ŚWIGOŃ K.: *Stan wiedzy w obszarze technologii proekologicznych, racjonalizacji zużycia surowców i zasobów oraz odnawialnych źródeł energii*. Rozdz. 5 [w:] *Techniczne wspomaganie zrównoważonego rozwoju – kierunki badawcze i aplikacyjne*. MAZURKIEWICZ A. (RED.), Wyd. ITeE-PIB, Radom 2011.
- ZHENGLIN T., SHAOHUI L.: *A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007-present)*. „Current Opinion in Solid State and Materials Science”, 18/2014, p. 119–139.
- MOLEND A J.: *Środki smarowe w ekologicznej eksploatacji pojazdów i maszyn*. Wyd. ITeE-PIB, Radom 2015.
- RAJENDIRAN A., SUMATHI A., KRISHNASAMY K., KABILAN S., GAUGULI D.: *Antiwear study on petroleum base oils with esters*. „Tribology International”, 99/2016, p. 47–56.
- MAKOWSKA M., GRĄDKOWSKI M., MOLEND A J.: *Oddziaływania międzyfazowe w styku tribologicznym*. „Tribologia”, 3/1998, s. 254–264.
- NAKAYAMA K.: *Effect of Normal Force on the Triboplasma Generation Under Oil Lubrication*. „Trib. Lett.”, 53/2014, p. 449–456.
- NAKAYAMA K.: *Triboemission of charged particles and resistivity of solids*. „Trib. Lett.” 6/1999, p. 37–40.
- NAKAYAMA K.: *Triboemission of charged particles from various solid under boundary lubrication conditions*. „Wear”, 178/1994, p. 61–67.
- KAJDAS C., FUREY M.J., RITTER A.L., MOLINA G.J.: *Triboemission as a basic part of the boundary friction regime*. Proc. of 12th International Colloquium, Esslingen, 2000, p. 2075–2096.
- ROZANCEW E.G., SZOLLE W.D.: *Chemia organiczna wolnych rodników*. PWN, Warszawa 1985.
- Hsu S.M., ZHANG J., YIN Z.: *The nature and origin tribochemistry*. „Trib. Lett.” 13(2)/2002, p. 131–139.
- LAUER J.L.: *Friction-generated surface deposits*. „Trib. Lett.”, 7/1999, p. 129–135.
- KAJDAS C., MOLEND A J., MAKOWSKA M., GRĄDKOWSKI M.: *Investigation of Tribochemical Behaviour of Some Unsaturated Organic Additives in Steel-Steel Contact*. Proc. of Symposium on Lubricating Materials and Tribochemistry, Lanzhou 1998, China, p. 83–94.
- GRĄDKOWSKI M., MAKOWSKA M., MOLEND A J.: *Badanie właściwości przeciwzużyciowych 1-alkenów w układzie stal – stal*. „Tribologia”, 3/1998, p. 330–337.

- [15] MOLENDĄ J.: Kształtowanie właściwości przeciwwieżciowych ekologicznych środków smarowych. Mat. Konf. „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarowych i eksploatacyjnych w przemyśle. Ustroń, 5–7 kwietnia 2017, s. 175–184.
- [16] YU L., CAO Y., XUE Q.: Investigation of the tribological behaviors of several organic compounds as additives in rapeseed oil. „Tribologia”, 5/2001, p. 891–904.
- [17] GATES R.S., JEWETT K.L., HSU S.M.: A study on the nature of boundary lubricating film: analytical methods development. „Tribology Trans.”, 32(4)/1989, p. 423.
- [18] MAKOWSKA M., MOLENDĄ J.: Some analytical techniques for „ex situ” identification of triboreaction products in bulk lubricant and on sliding surface. „Tribologia”, 1/2008, p. 71–82.
- [19] MOLENDĄ J., GRĄDKOWSKI M., KAJDAS C.: Study of chemical nature organic products forming during friction on steel surface lubricated by unsaturated compounds. „Tribologia”, 1/2003, p. 93–102.
- [20] MAKOWSKA M., MOLENDĄ J., SIWIEC E., GRĄDKOWSKI M.: Application of the product of vegetable oil chemical modification as anti-wear additive in PAO-based lubricants. Proc. of Conf. Ecotrib 2007, Ljubljana, Slovenia, 12–15 June, 2007, p. 401–411.
- [21] SIWIEC E., MOLENDĄ J., ŚWIGOŃ K.: Wpływ biokomponentów otrzymanych z odpadów roślinnych na właściwości przeciwwieżciowe i przeciwwzatarciowe syntetycznych olejów smarowych. „Tribologia”, 6/2008, s. 137–147.
- [22] ZAINAL N.A., ZULKIFLI N.W.M., GULZAR M., MASJUKI H.: A review on the chemistry, production and technological potential of bio-based lubricants. „Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 82/2018, p. 80–102.
- [23] SIWIEC E., MOLENDĄ J.: Ocena przydatności produktów odpadowych z rafinacji olejów roślinnych jako ekologicznych dodatków uszlachetniających środki smarowe. „Tribologia”, 3–4/2007, p. 215–226.
- [24] ŚWIGOŃ K., SIWIEC E., MOLENDĄ J.: Wpływ biododatków otrzymanych z odpadowych produktów rafinacji oleju rzepakowego na właściwości tribologiczne estrowego oleju smarowego. „Tribologia”, 2/2010, p. 153–162.
- [25] SIWIEC E., MAKOWSKA M., MOLENDĄ J.: Mikrostruktura i skład chemiczny warstw granicznych powstających z udziałem biokomponentów otrzymanych z odpadów porafinacyjnych oleju rzepakowego. „Tribologia”, 3/2009, p. 277–237.
- [26] DĄBROWSKI J., MEYER K., KLOSS H.: Zur Wechselwirkung zwischen schmierstoffadditiven während der Reibung. „Trib.+Schmier.”, 42(6)/1995, p. 319–321.
- [27] DUDKO O.K., FILIPPOV A.E., KLAFTER J., URBAKH M.: Chemical control of friction: mixed lubricant monolayers. „Trib. Lett.”, 12(4)/ 2002, p. 217–227.
- [28] MARTIN J.M., GROSSIORD C., VARLOT K., VACHER B., IGARASHI J.: Synergistic effects in binary systems of lubricant additives: a chemical hardness approach. „Trib. Lett.”, 8/2000, p. 193–201.
- [29] UNNIKRIŠNAN R., JAIN M.C., HARINARAYAN A.K., MEHTA A.K.: Additive-additive interactions: an XPS study of effect of ZDTP on the AW/EP characteristics of molybdenium based additives. „Wear”, 252(3–4)/2002, p. 240–249.
- [30] MOLENDĄ J., GRĄDKOWSKI M.: Tribochemiczne oddziaływania pomiędzy dialkilditiofosforanem cynku oraz 3-alliloksy-1,2-propanodiolem. „Tribologia”, 5/2003, s. 111–121.
- [31] MOLENDĄ J., GRĄDKOWSKI M.: Badanie interakcji w binarnej kompozycji dodatków aktywnych tribologicznie. „Tribologia”, 5/2002, p. 1513–1525.
- [32] MOLENDĄ J., GRĄDKOWSKI M.: Antagonizm działania 3-alliloksy-1,2-propanodiolu i imidu kwasu bursztynowego w warunkach tarcia mieszanego. „Problemy Eksploatacji”, 2/2004, p. 173–181.

 dr hab. inż. Jarosław Molenda jest absolwentem Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Radomiu (aktualnie Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny), którą ukończył w 1993 roku. Stopień doktora uzyskał na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, a doktora habilitowanego w Instytucie Technicznym Wojsk Lotniczych w Warszawie. Pracuje naukowo w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym w Radomiu, kierując pracami Laboratorium Technologii Proekologicznych.

artykuł recenzowany