

Andrzej KOTNAROWSKI*

MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNYCH OLEJÓW ZA POMOCĄ NANOPROSZKÓW METALI

MODIFICATION OF OILS TRIBOLOGICAL PROPERTIES WITH USE OF METAL POWDERS

Słowa kluczowe:

nanocząstki, nanoproszki metali, oleje smarowe, oleje obróbkowe, właściwości tribologiczne

Keywords:

nanoparticles, metal nanopowders, lubricating oils, cutting oils, tribological properties

Streszczenie

W artykule omówiono przykłady zastosowań nanocząstek metali, a także innych nanostruktur w różnych dziedzinach techniki. Ze względu na unikalne własności chemiczne, elektryczne i optyczne nanostruktur, przewiduje się ich zastosowanie lub już znalazły zastosowanie w nanoelektronice, medycynie i technologii chemicznej.

* Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny, Radom 26-600, ul. Chrobrego 45

Możliwości wykorzystania nanoproszków w obszarach technologii wytwarzania i eksploatacji nie zostały jeszcze dostatecznie zbadane, a publikacje na ten temat są nieliczne. Prezentowany artykuł omawia wstępne badania rozpoznawcze w zakresie możliwości zastosowania nanoproszków metali do modyfikacji właściwości tribologicznych olejów smarowych i smarująco-chłodzących olejów obróbkowych. Wyniki prezentowanych badań, a także badań wcześniejszych, wykonanych dla olejów bazowych, używanych do komponowania zarówno olejów smarowych, jak i olejów obróbkowych, dokumentują wyraźny wpływ modyfikacji tych olejów za pomocą mikroproszków i nanoproszków metali na poprawę ich właściwości tribologicznych. Dodatek zarówno mikroproszków, jak i nanoproszków metali do olejów powoduje zmniejszenie oporów tarcia w smarowanych nimi węzłach oraz zmniejszenie zużycia elementów współpracujących, w tym wykonanych z materiałów stosowanych na narzędzia skrawające (stali szybko tnących i węglików spiekanych). Należy także podkreślić wpływ wielkości cząstek proszku metalu, dodawanego do oleju, na przebieg procesu tribologicznego. Stwierdzono, że im cząstki metalu są mniejsze, tym łatwiej unoszą się w objętości oleju i nie podlegają sedymentacji. Poza tym, mniejsze cząstki o wielkości nano łatwiej osiagają strefę tarcia i lepiej reagują z warstwami powierzchniowymi, współpracujących tarciowo elementów.

Omówione w artykule badania mają charakter wstępny i są ukierunkowane przede wszystkim na rozpoznanie możliwości tkwiących w metodzie modyfikacji właściwości tribologicznych zarówno olejów smarowych, jak i olejów obróbkowych, polegającej na dodawaniu odpowiednio dobranych (pod względem jakościowym i ilościowym) nanoproszków metali.

WPROWADZENIE

W ostatnich latach coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach techniki - od techniki stosowanej w badaniach naukowych, poprzez techniki używane w medycynie do technik wytwarzania - znajdują nanocząstki metali. Nazwą tą określa się cząstki o wymiarach od paru do dziesiątków nanometrów. Przewiduje się zastosowanie tego typu cząstek (a także innych nanostruktur: nanodrutów i nanorurek [15]) w nanoelektronice [6,8,14], dzięki charakteryzującym je osobliwościom w zakresie przepływu elektronów, wynikającym z braku pasma

przewodnictwa, charakterystycznego dla litego metalu, zamiast którego występują stany dyskretne – na granicach tego pasma. Dzięki temu elektrony mogą zostać zamknięte w nanocząstce jak w pułapce kwantowej, a sama nanocząstka posiadać będzie własności tak zwanego punktu kwantowego [6]. Obiecujące dla nanoelektroniki są także układy koloidalne nanocząstek metali. W układach takich nanocząstki metali, powleczone odpowiednio związkami organicznymi (takimi jak np. tiole), podlegają samoorganizacji w jedno-, dwu- lub trójwymiarowych układach krystalicznych [5]. W elektronice znajdują także zastosowanie powleczone grafitem nanocząstki metali magnetycznych, które wykorzystuje się do magnetycznego przechowywania danych. Przewiduje się także użycie tych cząstek jako składnika ferrocieczy do zastosowań biomedycznych [18].

Ze względu na swe unikalne własności: chemiczne, elektryczne i optyczne [1,4,7,19] nanocząstki metali znalazły różne zastosowania praktyczne [9]. Używa się ich jako katalizatorów [11,12,17], służą do wykonywania matryc do tworzenia nanostruktur [2], a także do otrzymywania past przewodzących, z których uzyskuje się warstwy ekranujące przed promieniowaniem elektromagnetycznym na materiałach opakowaniowych [3,13].

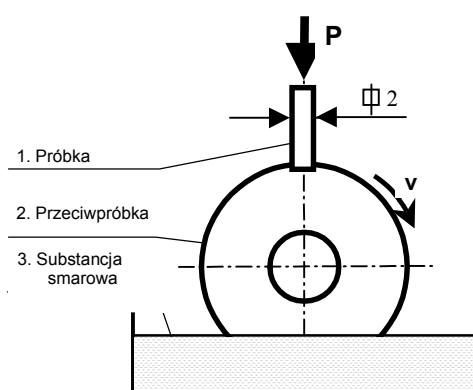
Zostały już ukończone badania *in vitro* i wstępne badania *in vivo* nad zastosowaniem w medycynie nanocząstek, składających się z dielektrycznego rdzenia i cienkiej metalowej otoczki [20]. Najbardziej unikalną cechą tych cząstek jest możliwość nadania im takiego kształtu, aby charakterystyczna dla nich długość fali optymalnego wzbudzenia optycznego znajdowała się w dowolnym obszarze widma elektromagnetycznego: w zakresie światła widzialnego, w zakresie bliskiej lub średniej podczerwieni. Nanocząstki te można również tak zaprojektować, aby w stanie optymalnego wzbudzenia optycznego absorbowały lub rozpraszały światło. Dzięki swym unikalnym własnościom nanocząstki absorbujące promieniowanie świetlne znalazły dwa zastosowania w medycynie: do przeprowadzania lokalnej hipertermii w leczeniu raka, a także do fototermalnie modulowanego dawkowania, wprowadzanych wcześniej do organizmu leków.

Możliwości zastosowania nanoproszków w obszarach technologii wytwarzania i eksploatacji nie zostały jeszcze dostatecznie zbadane, a publikacje krajowe w tym zakresie są nieliczne [10,16]. Niniejszy artykuł, omawiający wstępne badania rozpoznawcze, dotyczące możliwości zastosowania nanoproszków metali do modyfikacji

właściwości tribologicznych olejów smarowych i smarująco-chłodzących olejów obróbkowych, stanowi przyczynek do tej tematyki.

BADANIA I ICH WYNIKI

Celem dokonania oceny możliwości modyfikacji właściwości tribologicznych olejów poprzez domieszkowanie ich nanoproszkami metali wykonano badania rozpoznawcze w warunkach tarcia ślizgowego. Na wstępie zbadano wpływ zawartości proszku metalu w oleju na przebieg tribologicznych charakterystyk obciążeniowych (przy narastającym obciążeniu) i czasowych (przy stałym obciążeniu), wykorzystując modelowe skojarzenie tarciove maszyny typu Amsler. W skojarzeniu tym, przedstawionym na rysunku 1, wykorzystano jako przeciwpróbkę (element obrotowy) krążek, wykonany ze stali 45, który współpracował (z dociskaną prostopadle do jego powierzchni walcowej) próbką w kształcie prostopadłościanu, o przekroju (2×2) mm.



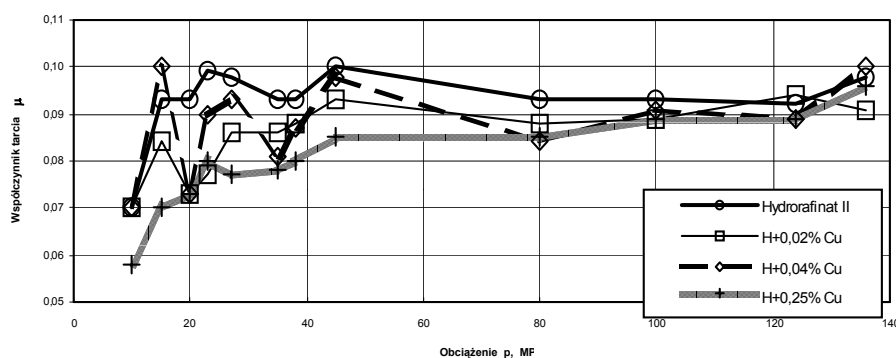
Rys. 1. Zmodyfikowane skojarzenie badawcze maszyny tarciovej Amsler

Fig. 1. Modified testing joint of friction machine Amsler

Zastosowano dwa rodzaje próbek - jedną ze stali szybko tnącej SW18, a drugą z węgla spiekane go S20. Jako substancji smarującej badane skojarzenie użyto oleju bazowego Hydrorafinat II, do którego dodano nanoproszek miedzi, o średniej wielkości ziarna 66 nm, w różnych stężeniach - od 0,02% do 0,25%, lub nanoproszek molibdenu o średniej wielkości ziarna 54 nm, w analogicznych stężeniach. Przykładowe wyniki dla skojarzenia ze stalą szybko tnącą SW18 (smarowanego olejem z dodatkiem nanoproszku miedzi) przedstawiono

na rysunku 2 (charakterystyka obciążeniowa) oraz na rysunku 3 (charakterystyka czasowa), a dla skojarzenia z węglikiem S20 analogiczne charakterystyki zamieszczono na rysunkach 4 i 5. Tego samego typu charakterystyki – dla oleju z dodatkiem nanoproszku molibdenu – przedstawiono na rysunkach 6÷9. Na podstawie tych wyników, w dalszych badaniach postanowiono zastosować stężenie 0,25%, zarówno dla proszku miedzi, jak i dla proszku molibdenu.

Wykonano także badania z wykorzystaniem wcześniej opisanego modelowego węzła tarcowego maszyny typu Amsler, w którym przeciwpróbka ze stali 45 współpracowała z próbką ze stali szybko tnącej SW7M. Jako substancje smarujące zastosowano: olej bazowy Hydrorafinat II bez dodatku, olej bazowy Hydrorafinat II z dodatkiem 0,25% nanoproszku Cu oraz ten sam olej bazowy z dodatkiem 0,25% nanoproszku Mo. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 10 i 11. Na rysunku 10 prezentowane są charakterystyki obciążeniowe, a na rysunku 11 charakterystyki czasowe.

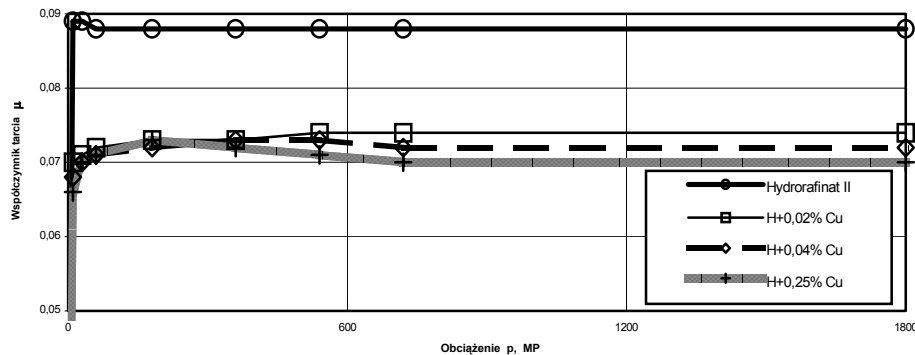


Rys. 2. Charakterystyki obciążeniowe skojarzenia stali 45 i SW18 smarowanego olejem Hydrorafinat II bez i z dodatkiem nanoproszku Cu o różnych koncentracjach

Fig. 2. Loading characteristics of steel 45 and SW18 pair lubricated with oil Hydrorafinat II without and with addition of Cu nanoparticles of different concentration

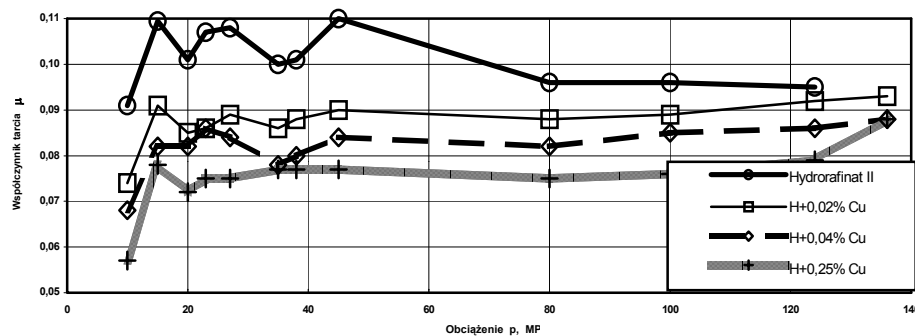
Jak wynika z wykresu 10, dodatek zarówno nanoproszku Cu, jak i nanoproszku Mo spowodował obniżenie wartości współczynnika tarcia oraz zwiększenie obciążalności badanego węzła tarcia, który w warunkach smarowania olejem Hydrorafinat – bez dodatków, zaczął

się zacierać już przy obciążeniu 45 MPa. Charakterystyki czasowe, widoczne na rysunku 11, również świadczą o obniżeniu oporów tarcia w wyniku domieszkowania środka smarowego nanoproszkami Cu i Mo.



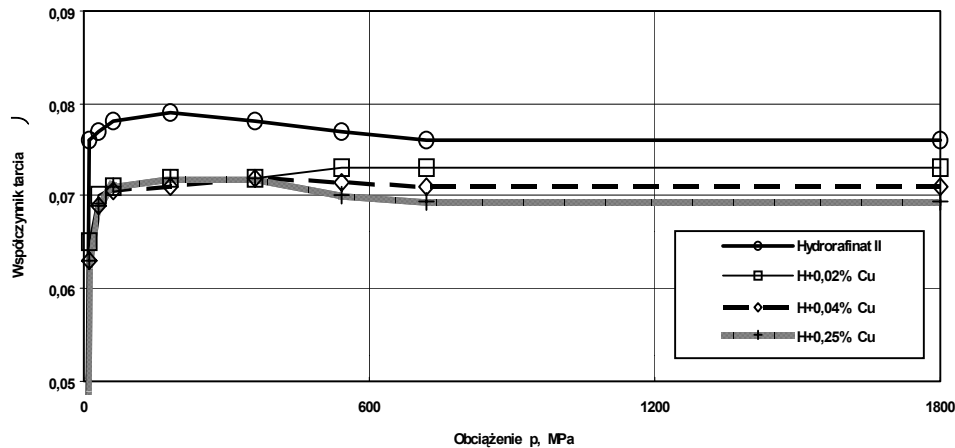
Rys. 3. Charakterystyki czasowe skojarzenia stali 45 i SW18, smarowanego olejem Hydrorafinat II bez i z dodatkiem nanoproszku Cu o różnych koncentracjach, przy stałym obciążeniu $p=124$ Mpa

Fig. 3. Time characteristics of steel 45 and SW18 pair lubricated with oil Hydrorafinat II without and with addition of Cu nanoparticles of different concentration at constant load $p=124$ MPa



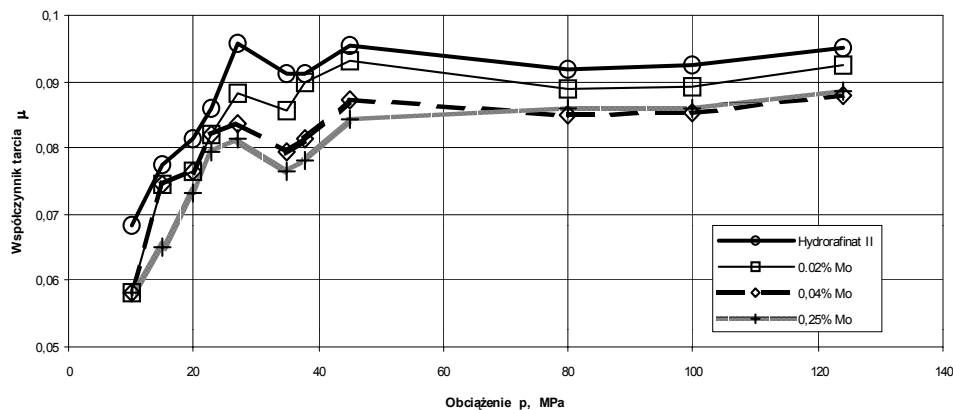
Rys. 4. Charakterystyki obciążeniowe skojarzenia stali 45 i węgla S20 smarowanego olejem Hydrorafinat II bez i z dodatkiem nanoproszku Cu o różnych koncentracjach

Fig. 4. Loading characteristics of steel 45 and carbide S20 pair lubricated with oil Hydrorafinat II without and with addition of Cu nanoparticles of different concentration



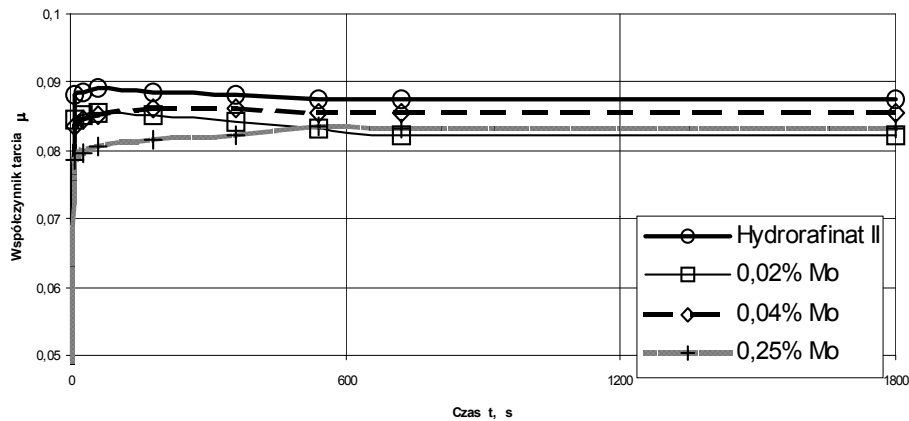
Rys. 5. Charakterystyki czasowe skojarzenia stali 45 i węgla S20, smarowanego olejem Hydrorafinat II bez i z dodatkiem nanoproszku Cu o różnych koncentracjach, przy stałym obciążeniu $p=124$ MPa

Fig. 5. Time characteristics of steel 45 and carbide S20 pair lubricated with oil Hydrorafinat II without and with addition of Cu nanoparticles of different concentration at constant load $p=124$ MPa



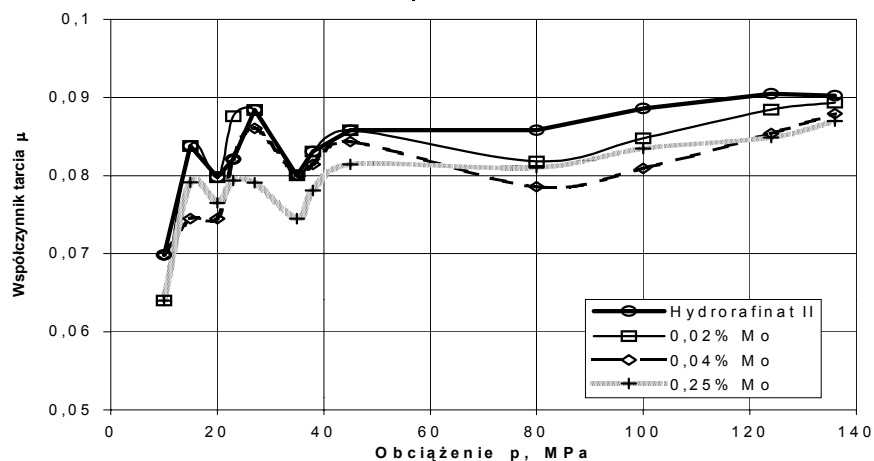
Rys. 6. Charakterystyki obciążeniowe skojarzenia stali 45 i SW18, smarowanego olejem Hydrorafinat II bez i z dodatkiem nanoproszku Mo o różnych koncentracjach

Fig. 6. Loading characteristics of steel 45 and SW18 pair lubricated with oil Hydrorafinat II without and with addition of Mo nanoparticles of different concentration



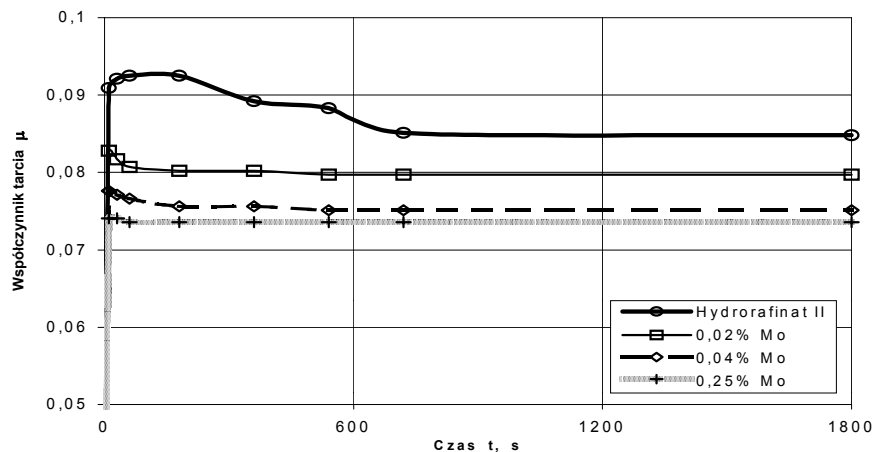
Rys. 7. Charakterystyki czasowe skojarzenia stali 45 i SW18, smarowanego olejem Hydrorafinat II bez i z dodatkiem nanoproszku Mo o różnych koncentracjach, przy stałym obciążeniu $p=124$ MPa

Fig. 7. Time characteristics of steel 45 and SW18 pair lubricated with oil Hydrorafinat II without and with addition of Mo nanoparticles of different concentration at constant load $p=124$ MPa



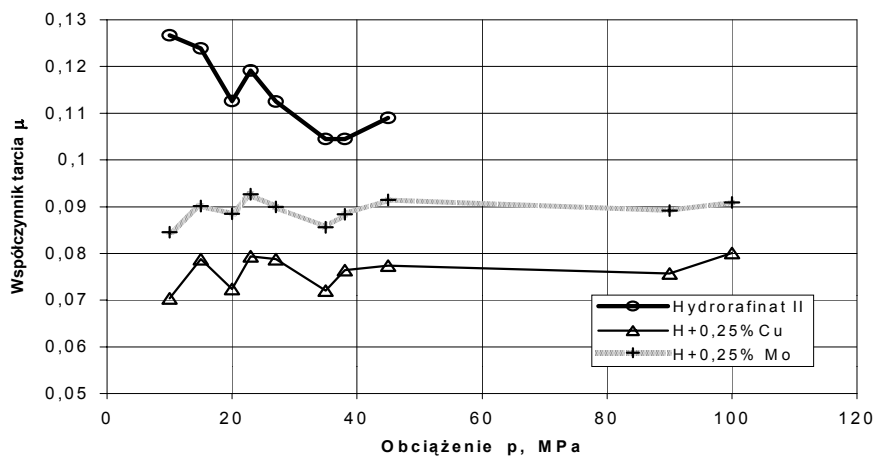
Rys. 8. Charakterystyki obciążeniowe skojarzenia stali 45 i węgla S20 smarowanego olejem Hydrorafinat II bez i z dodatkiem nanoproszku Mo o różnych koncentracjach

Fig. 8. Loading characteristics of steel 45 and carbide S20 pair lubricated with oil Hydrorafinat II without and with addition of Mo nanoparticles of different concentration



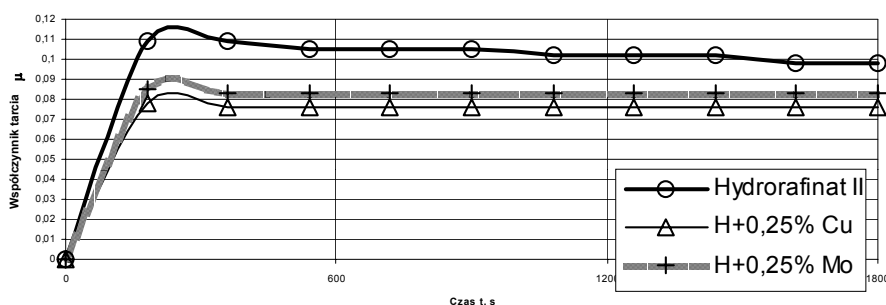
Rys. 9. Charakterystyki czasowe skojarzenia stali 45 i węgla S20, smarowanego olejem Hydorrafinat II bez i z dodatkiem nanoproszku Mo o różnych koncentracjach, przy stałym obciążeniu $p=124$ MPa

Fig. 9. Time characteristics of steel 45 and carbide S20 pair lubricated with oil Hydorrafinat II without and with addition of Mo nanoparticles of different concentration at constant load $p=124$ MPa



Rys. 10. Charakterystyki obciążeniowe skojarzenia stali 45 i SW7M, smarowanego olejem Hydorrafinat II bez dodatku, olejem Hydorrafinat II z dodatkiem 0,25% nanoproszku Cu oraz olejem Hydorrafinat II z dodatkiem 0,25% nanoproszku Mo

Fig. 10. Loading characteristics of steel 45 and SW7M pair lubricated with oil Hydorrafinat II without addition, with oil Hydorrafinat II with addition of 0,25% Cu nanoparticles, and with oil Hydorrafinat II with addition of 0,25% Mo nanoparticles



Rys. 11. Charakterystyki czasowe skojarzenia stali 45 i SW7M, smarowanego olejem Hydorrafinat II bez dodatku, olejem Hydorrafinat II z dodatkiem 0,25% nanoproszku Cu oraz olejem Hydorrafinat II z dodatkiem 0,25% nanoproszku Mo, przy stałym obciążeniu $p=80$ Mpa

Fig. 11. Time characteristics of steel 45 and SW7M pair lubricated with oil Hydorrafinat II without addition, with oil Hydorrafinat II with addition of 0,25% Cu nanoparticles, and with oil Hydorrafinat II with addition of 0,25% Mo nanoparticles at constant load $p=80$ MPa

WNIOSKI

Na podstawie dostępnej literatury oraz wyników badań własnych można sformułować następujące wnioski:

Nanoproszki metali znajdują coraz szersze zastosowanie w różnorodnych dziedzinach techniki, a perspektywy ich wykorzystania wydają się bardzo obiecujące.

Nanoproszki metali skutecznie modyfikują właściwości tribologiczne olejów i mogą zostać użyte jako dodatki zmniejszające opory tarcia i zużycie smarowanych tymi olejami skojarzeń materiałowych, stosowanych, między innymi, w obróbce skrawaniem.

LITERATURA

Ah C.S. at al.: Phototransformation of alkanethiol-derivatized noble metal nanoparticles. Pure and Applied Chemistry, Vol. 72, No 1-2/2000, p. 91-99.

Baker B.E. at al.: Supramolecular Science, Vol. 4/1997, p. 147.

Brusic V. at al.: Journal of Electrochemical Society, Vol. 142/1995, p. 2591.

Chelikowsky J.R., Ratner M.A.: Guest Editor's Introduction: Nanoscience, Nanotechnology and Modelling. Computing in Science and Engineering, Vol. 3, No 5/2001, p. 40-41.

Collier C.P., Vossmeier T., Heath J.R.: Annual Revue of Physical Chemistry, Vol. 49/1998, p. 371.

Edwards P.P. at al.: Metal Clusters in Chemistry. Braunstein P., Oro G., Raithby P.R. (eds), Wiley VCH, Weinheim 1999.

Feldheim D.L., Foss Jr C.A.: Metal Nanoparticles, Synthesis, Characterization and Applications. Publisher Marcel Dekker, New York 2002.

Fendler J.H. (ed.): Nanoparticles and Nanostructured Films. Wiley VCH, Weinheim 1998.

Kim J.H. at al.: Size-Monodisperse Metal Nanoparticles Via Hydrogen-Free Spray Pyrolysis. Advanced Materials Vol. 14(7)/2002, p. 518-521.

Kotnarowski A.: Modification of Oils Tribological Properties by Addition of Metal Powders. TRIBOLOGY: Science and Applications, Vien 2003. Books of Abstracts., p. 64.

Lee J.S. at al.: Chemical Materials, Vol. 13/2001, p. 2387.

Li Y. at al.: Chemical Materials, Vol. 13/2001, p. 1008.

Maner K.U. at al.: IEEE T. Compon. Pack. Manu. Tech. B Vol. 21/1998, p. 382.

Markovich G. at al.: Accounts of Chemical Research, Vol. 32/1999, p. 397.

Rao C.N.R. at al.: Metal nanoparticles, nanowires and carbon nanotubes. Pure and Applied Chemistry, Vol. 72, No 1-2/2000, p. 21-33.

Szpenkow G.: Właściwości tribologiczne smarów i wodnych emulsji smarowych z dodatkami zawierającymi ultradispersyjne cząstki tlenku miedzi. Problemy Eksploatacji nr 6/1995, s. 208.

Van der Wal R.L.: Chemical Physics Letters, Vol. 324/2000, p. 217.

Van der Wal R.L., Dravid V.P.: Synthesis of Graphite Encapsulated Metal Nanoparticles and Metal Catalyzed Nanotubes. Informacja nt. pracy wykonywanej przez NCMR z NASA-Lewis, Cleveland OH 44135 we współpracy z Northwestern University, Evanston IL 60208 na podstawie porozumienia NCC3-544. Opublikowane w internecie pod adresem: <http://ncmr04610.cwru.edu/events/combustion/1999/papers/92.pdf>

Voisin C. at al.: Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles. Journal of Physical Chemistry B (USA), No 105/2001, p. 2264-2280.

West J.: Metal Nanoshells: A New Class of Nanoparticles for Diagnostic and Therapeutic Applications. Wykład wygłoszony w Rice University, 6100 Main Street, Houston, Texas, USA, 17.04.2001. Opublikowane w internecie pod adresem: <http://dacnet.rice.edu/SEnews/Calendar/index.cfm?EventRecord=1876&DD=0>

**Recenzent:
Ryszard MARCZAK**

Summary

Examples of metal nanoparticles and other nanostructures use in various branches of technology are presented in the paper. Because of unique chemical, electrical and optical properties of nanostructures they may be used or have been already used in nanoelectronics, medicine and chemical technology.

Possibilities of nanoparticles in the form of nanopowders utilization in the area of production technology and terotechnology have not been yet satisfactory examined and number of publications concerning this mater is rather small. The paper discusses preliminary examinations concerning possibilities of metal nanoparticles use for tribological properties modification of lubricating and cutting oils. Results of presented examination as well as examination made before on basic oils used for composing lubricating oils and cutting oils testify to visible influence of the oils modification with metal micropowders and nanopowders on their tribological properties increase. Addition of metal micropowders as well as nanopowders to oils causes decrease of frictional resistance in lubricated with their help joints and decrease of cooperating elements wear - also elements made of materials used for cutting tools like high- speed steel and sintered carbides. The influence of size of particles added to oil on tribological process run should be also emphasized. It was noticed that the smaller metal particles are the better they flow in an oil volume and do not undergo sedimentation. Beside this, smaller particles of nano size easier than particles of micro size reach the friction zone and better react with frictionally cooperating (rubbing) surfaces.

Discussed in the paper examination is of initial nature and is aimed on recognition of possibilities lying in modification method of cutting oils tribological properties with nanopowders of metals use.