

Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu

Rozprawa doktorska

**Innowacyjne zastosowania nanomateriałów
węglowych w tłokowych silnikach spalinowych**

mgr inż. Oleksandr Stepanenko

Promotor: dr hab. inż. Jarosław Kałużny

Promotor pomocniczy: dr inż. Adam Marek

Poznań 2024

Spis treści

Streszczenie	3
Summary.....	5
Wykaz skrótów i oznaczeń stosowanych w pracy	7
1. Wstęp, geneza pracy.....	8
2. Wpływ silników spalinowych na środowisko	10
3. Zużycie w eksploatacji maszyn.....	13
3.1. Wprowadzenie	13
3.2. Tarcie w tłokowych silnikach spalinowych.....	14
3.3. Przeciwdziałanie zużyciu tribologicznemu	16
3.4. Oleje.....	20
3.5. Smary plastyczne	24
3.6. Zjawisko tarcia bezzużyciowego	28
4. Nanomateriały węglowe.....	31
4.1. Odmiany alotropowe węgla.....	31
4.2. Właściwości nanomateriałów węglowych.....	32
4.3. Metody otrzymywania i właściwości nanorurek węglowych.....	33
4.4. Zagrożenia związane z obecnością nanorurek węglowych	34
4.4.1. Wpływ nanorurek węglowych na organizm człowieka.....	35
4.4.2. Wpływ nanorurek węglowych na środowisko	38
5. Tezy, cel i zakres pracy.....	40
5.1. Tezy pracy.....	40
5.2. Cel i zakres pracy.....	40
6. Badania wstępne – stabilność zawiesin nanorurek węglowych w węglowodorach i w etanolu.....	41
7. Wybrane aspekty aktualnych rozwiązań technicznych i badań w dziedzinie tribologii silnikowej oraz paliw	48
7.1. Studium konstrukcji tłoka, pierścieni i sworznia.....	48
7.2. Zapłon plazmacyjny.....	50
8. Badania tribologicznych zastosowań nanorurek węglowych	54
8.1. Badanie właściwości eksperymentalnych olejów na aparacie HFRR	54
8.2. Badanie właściwości eksperymentalnych smarów na tribometrze Amslera	64
8.2.1. Eksperymentalne smary na bazie nanorurek węglowych.....	67
8.2.2. Eksperymentalne smary wzbogacone nanorurkami węglowymi	71
8.3. Badania wpływu nanorurek węglowych na drgania łożysk tocznych	74
9. Badania zastosowań nanorurek węglowych w paliwach.....	83
10. Podsumowanie i wnioski końcowe	88
11. Literatura	91

Streszczenie

Nanomateriały węglowe cechują się szeregiem unikalnych cech fizycznych i chemicznych, które uzasadniają podjęcie prób ich zastosowania w konstrukcjach mechanicznych. Nanorurki węglowe (ang.: Carbon Nanotubes, CNTs) i grafen stosunkowo niedawno zaczęto wytwarzać na skalę większą niż laboratoryjna, otwierając drogę do badań aplikacyjnych, przy czym badania te w dużej mierze mają nadal charakter pionierski. Niniejszą pracę otwiera analiza problemów związanych z tarciem oraz spalaniem paliw, są to obszary, w których można oczekiwać znaczących korzyści wynikających z zastosowania CNTs. Wybór tych obszarów zastosowań CNTs dokonany został z uwzględnieniem ograniczeń wynikających przede wszystkim z oddziaływania CNTs na środowisko i zdrowie człowieka. W odrębnym rozdziale przedstawiono przegląd literatury w tym zakresie oraz wyniki własnych badań dowodzących tego, że CNTs znajdują się w powietrzu w mieszkaniach, gdzie używane są kuchenki gazowe. Przeprowadzone analizy pozwoliły na sformułowanie dwóch tez pracy:

- Wprowadzenie nanomateriałów węglowych do środków smarnych może znacząco poprawić ich własności, w szczególności prowadząc do zmniejszenia tarcia, zużycia i drgań smarowanych mechanizmów.
- CNTs dodane do etanolu pozwalają na modyfikowanie przebiegu procesu spalania.

Celem pracy jest wskazanie i przetestowanie takich zastosowań CNTs w silnikach spalinowych, które w świetle aktualnie dostępnych informacji mogą efektywnie przyczynić się do poprawy parametrów silników, ze szczególnym uwzględnieniem aspektu ekologicznego. Dodatkowym kryterium wyboru zastosowań badawczych CNTs w tłokowym silniku spalinowym jest zapewnienie możliwie dużego potencjału do transferu uzyskanych wyników badań na inne, poza silnikowe konstrukcje inżynierskie.

W zasadniczej części pracy prezentowane są wyniki własnych badań zaproponowanych zastosowań CNTs, które konsekwentnie dzielą się na dwie części – dotyczące smarowania i paliw. Oba obszary mają część wspólną, związaną z dyspergowaniem CNTs w węglowodorach i ich pochodnych, które technicznie mogą stanowić paliwo takich jak benzyna lub etanol albo olej smarujący bazujący zwykle na PAO, lub smar plastyczny, czyli olej zagęszczony np. solami wapnia czy litu. Przeprowadzone badania wskazały, że uzyskanie w pełni stabilnej zawiesiny CNTs w ciekłych węglowodorach jest problematyczne i zgodnie z oczekiwaniami im mniejsza jest gęstość i lepkość płynu tym szybciej postępuje niepożądana reaglomeracja CNTs. Opracowane metody stabilizacji zawiesin CNTs umożliwiły przeprowadzenie testów odpowiednich paliw i olejów, ale niewątpliwie nie są to jeszcze rozwiązania dojrzałe do zastosowań przemysłowych w szerokim zakresie możliwych warunków eksploatacji. Pod tym względem wyróżniają się zawiesiny CNTs w smarach plastycznych, które jak wykazano w tej pracy nie tylko nie ulegają degradacji przez postępującą reaglomerację CNTs, ale przeciwnie, w czasie pracy łożyska dochodzi do trwałej homogenizacji CNTs w smarze.

W dalszej części pracy przedstawiono analizy wprowadzające do zagadnień związanych z zastosowaniem CNTs w procesach smarowania i tarcia. Są to odpowiednio własne badania budowy i składu pierwiastkowego kluczowych powierzchni trących nowoczesnego silnika samochodowego oraz weryfikacja eksperymentalna koncepcji zapłonu plazmowego zawiesin CNTs w etanolu.

Zasadniczą część badań tribologicznych otwierają testy przeprowadzone dla olejów PAO z dodatkiem ZDDP i/lub CNTs w tribometrze Amslera. Zaskakujące było, że w badanych warunkach dodanie CNTs do bazowego oleju PAO nie powodowało znaczącego wpływu na zużycie badanych próbek. Wykazano natomiast złożony charakter oddziaływań tribologicznych CNTs, które mają silnie pozytywny efekt synergistyczny z klasycznym dodatkiem przeciwzużyciowym – ZDDP. W dalszej części pracy omówione zostały badania smarów z dodatkiem CNTs. Wykazano, że morfologia CNTs ma kluczowe znaczenie dla uzyskanych efektów tribologicznych, przy czym wybrane odmiany CNTs pozwalały na znaczne zmniejszenie tarcia. Efekt ten uzyskano dla powierzchni z tworzyw sztucznych

badanych w tribometrze Amslera, przy czym korzystny efekt CNTs był obserwowany już po dodaniu śladowych ich ilości do konwencjonalnego smaru plastycznego. W uzupełnieniu badań prowadzonych na tribometrach zbudowane zostało autorskie stanowisko do badania smarów w łożyskach tocznych. Wykazano, że CNTs mogą znacznie zmniejszyć drgania pracujących łożysk, przy czym ponownie rezultat zależy od morfologii użytych CNTs i jest to zależność nietrywialna, wskazująca na złożoną naturę mechanizmów tribologicznych indukowanych obecnością CNTs.

W przypadku paliw udało się wprowadzić zapłon laserowy benzyny z dodatkiem CNTs, jednak rola CNTs okazała się odwrotna do przewidywanej teoretycznie, tym samym utrudniały one zapłon. Z tego powodu zmodyfikowano eksperyment, który w zasadniczej części dotyczył porównania zapłonu iskrowego i spalania benzyny, etanolu, oraz etanolu z CNT i etanolu z nanosrebrzem. Zaobserwowano efekt opóźnienia zapłonu oraz obniżenia maksymalnego ciśnienia w komorze spalania uzyskany przez dodanie CNTs. Tym samym CNTs mogą być używane do celowej modyfikacji przebiegu procesu spalania np. w celu zmniejszenia emisji NO_x .

W podsumowaniu wykazano, że CNTs mogą korzystnie modyfikować procesy tribologiczne w silniku spalinowym i innych zbliżonych konstrukcjach mechanicznych, takich jak np. przekładnie, prowadząc do zmniejszenia tarcia, zużycia i drgań. Wykazano, że już niewielkie, śladowe stężenie CNTs ogranicza tarcie w skojarzeniu metal-polietylen, a to pozwala zaproponować zastosowanie kompozytu polimer-CNTs do badań silników i przekładni, a także do zastosowań tak odległych jak protezy stawowe.

The Innovative Applications of Carbon Nanomaterials in the Internal Combustion Engines

Summary

Carbon nanomaterials show a variety of unique physical and chemical properties, thus research on their potential mechanical applications is justified. Advancements in carbon nanomaterials technology and manufacturing processes as observed in recent years have allowed for large-scale production of carbon nanotubes (CNTs) and graphene, thus opening up research into various possible applications. Nevertheless, the field of research on CNTs in mechanical engineering is still pioneering.

The starting point for this thesis is an analysis of friction and fuel combustion and the possible engineering breakthroughs using CNTs applications. These applications were chosen based on the possible harmful impacts that CNTs might have on the environment and on human health. A separate chapter of the thesis also includes a literature review and a self-conducted research report; the presence of airborne CNTs from a gas stove in a living space is also documented.

An analysis of the literature along with some preliminary experiments allowed the author to formulate the following hypotheses:

- carbon nanomaterials introduced into lubricants can considerably improve their tribological properties by reducing friction, wear and vibrations of the lubricated machine parts
- CNTs introduced into ethanol fuel allow for intentional modifications of the combustion process.

The aim of the research was to find and test such experimental applications of CNTs in combustion engines that would improve the engine's parameters – with special emphasis on their environmental impact. Additionally, experimental results of CNT applications in engines were considered in a possibly wide spectrum of engineering applications other than in combustion engines.

In the main part of this thesis, the results of the author's research on proposed CNT applications are presented and divided into two parts, i.e. relating to lubricants and to fuels. Both lubricants and fuels are hydrocarbons, such as PAO-based lubricating oil or grease consisting of the same oil with a thickener, e.g. lithium or calcium soap thickener. Alternately, gasoline is a mixture of hydrocarbons – and ethanol is a hydrocarbon derivative. Dispersibility of CNTs was tested for all of the analyzed cases, with results showing that obtaining a stable CNT dispersion is challenging, especially for low-viscosity hydrocarbons. As a result of numerous experiments, individual methods were proposed for CNT dispersion depending on hydrocarbon liquid type. The tested dispersion methods were satisfactory for research, although, depending on hydrocarbon type, they usually needed significant further improvement for industrial applications in order to suppress CNT re-agglomeration in all possible operation conditions – the exception being CNT dispersion in greases, where normal operation in the rolling bearings resulted in progressive homogenization and improvement of dispersion by breaking the agglomerates. The obtained, well-dispersed CNT grease remained stable over time, thus showing no re-agglomeration phenomena.

The core research was preceded by analyses of the combustion process and tribology focused on potential synergies of some novel design aspects with CNTs. This way, the key friction surfaces of a novel and the most powerful passenger car diesel engine were characterized using SEM and EDS techniques. For CNTs containing fuel, preliminary tests in the combustion chamber were conducted to verify the concept of plasmonic fuel ignition.

An HFRR test rig was used to verify the hypothesis regarding lubricity of a reference PAO oil compared to the same oil containing CNTs, ZDDP and both additives. Surprisingly, no positive effect was obtained by adding CNTs to the pure PAO oil – on the contrary, CNTs revealed strong synergistic

effect with ZDDP, thus reducing wear significantly. This allowed to conclude that the role of CNTs in friction is complex. In a subsequent series of experiments, CNTs in greases were tested using the Amsler tribometer – blocks made of various types of polymers were pressed against a steel roller and lubricated with various experimental greases. The results showed the strong friction-reducing effect of certain types of CNTs on some polymers; moreover, this effect was observed for trace amounts of CNTs dispersed in grease. The tribological research was conducted on a custom-built test rig allowing for a comparison of the effects of various types of greases on the bearing vibrations. CNTs added in trace amounts to the reference grease reduced vibrations significantly depending on their morphology. Once again, a non-trivial correlation between CNT morphology and vibrations was observed, thus confirming the complex roles of CNTs in friction.

Laser ignition of fuels was obtained in the experiments; however, CNTs added to the fuel turned out to suppress ignition rather than to promote it, as was expected according to the plasmonic theory. Thus, in subsequent experiments the laser ignition was replaced by a standard spark plug system. The ignition and combustion processes were compared for standard gasoline, pure ethanol, ethanol enriched with CNTs and ethanol with nano-gold particles. CNTs dispersed in ethanol allowed for extended ignition delay and lower maximum combustion pressure in comparison to pure ethanol. Thus, CNTs can be added to fuel for intentional reduction of the maximal in-cylinder temperature and pressure targeting lower NO_x emissions.

In summary, the research conducted here showed a positive tribological effect of CNTs in combustion engine lubrication, which can be easily extended to similar applications such as gearboxes reducing friction, wear and vibration. It was found that trace amounts of CNTs added to the grease reduced friction in certain steel-polymer friction pairs. This allows to propose a CNT-containing polymer composite for engine and gears components as well as for widely distant applications such as joint prostheses.

Wykaz skrótów i oznaczeń stosowanych w pracy

AFM	- ang.: <i>Atomic Force Microscopy</i> , mikroskop sił atomowych
AW	- ang.: <i>Anti-Wear</i> , przeciwzużyciowe dodatki do środków smarowych
CCVD	- ang.: <i>Catalytic Chemical Vapor Deposition</i> , katalitycznochemiczne osadzanie z fazy gazowej
CNTs	- ang.: <i>Carbon Nanotubes</i> , nanorurki węglowe
CVD	- ang.: <i>Chemical Vapor Deposition</i> , chemiczne osadzanie z fazy gazowej
DWCNTs	- ang.: <i>Double-Walled Carbon Nanotubes</i> , nanorurki węglowe dwuścienne
EDS	- ang.: <i>Energy Dispersive Spectrometry</i> , mikroanalizator rentgenowski z dyspersją energii
EP	- ang.: <i>Extreme Pressure</i> , przeciwzatarciowe dodatki do środków smarowych
FM	- ang.: <i>Friction Modifier</i> , modyfikatory tarcia
HATU	- C ₁₀ H ₁₅ F ₆ N ₆ OP, związek chemiczny, nr CAS: 148893-10-1
HFRR	- ang.: <i>High Frequency Reciprocating Rig</i> aparat tribometr o ruchu posuwisto-zwrotnym i wysokiej częstotliwości
MPC	- maszyna pojedynczego cyklu spalania
MWCNTs	- ang.: <i>Multi-Wall Carbon Nanotubes</i> , nanorurki węglowe wielościenne
ODA	- CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₂ , związek chemiczny, nr CAS: 124-30-1
PAO	- syntetyczne węglowodory – poli- α -olefiny
PA6	- poliamid-6
PE	- polietylen
PLD	- ang.: <i>Pulse Laser Deposition</i> impulsowe osadzanie laserowe
POM	- polioksymetylen
PTFE	- politetrafluoroetylen (teflon)
PVD	- ang.: <i>Physical Vapour Deposition</i> fizyczne, fizyczne osadzanie z fazy gazowej
SEM	- ang.: <i>Scanning Electron Microscope</i> , skaningowa mikroskopia elektronowa
SP	- ang.: <i>Screen Printing</i> , metoda sitodruku
SWCNTs	- ang.: <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i> , nanorurki węglowe jednościenne
ZDDPs	- ang.: <i>Zinc Dialkyl Dithiophosphates</i> , dialkilditiofosforan cynku

1. Wstęp, geneza pracy

Temat niniejszej pracy został określony w 2017 roku i w swojej istocie polega na wykorzystaniu tłokowego silnika spalinowego jako złożonej maszyny, w której zachodzą między innymi procesy termodynamiczne i mechaniczne, związane z tarciem i zużyciem. Silnik spalinowy jest zatem w kontekście tej pracy wartościowym „poligonem badawczym” dla przetestowania nanomateriałów węglowych w warunkach bliskich realnym zastosowaniom. Tłokowy silnik spalinowy może być przy tym traktowany jako docelowy obszar zastosowań badanych nanomateriałów lub jedynie jako pewien rodzaj stanowiska badawczego. Procesy termodynamiczne zachodzą w wielu maszynach, dlatego wyniki badań uzyskane w tej pracy dla tłokowego silnika spalinowego mogą być przetransponowane na inne rodzaje silników, np. przepływowymi. W odniesieniu do tarcia zakres wtórnych zastosowań rezultatów uzyskanych w tej pracy dla tłokowego silnika spalinowego jest jeszcze szerszy i obejmuje wszelkie przekładnie i inne, pozornie ideowo bardzo odległe mechanizmy ruchome. W pracy tej przykładowo przedstawiono wyniki badań nanorurek węglowych (ang.: Carbon Nanotubes, CNTs) w spotykanym w silnikach skojarzeniu ciernym stal – polimer, a poznanie mechanizmu działania CNTs może stać się motywacją do ich stosowania jako składnika kompozytu polimerowego do produkcji protez stawowych.

W najbardziej ogólnym zarysie prezentowane w niniejszej pracy badania można podzielić na dwa obszary. Z jednej strony są to zastosowania CNTs związane ze smarowaniem i tarciem, drugi obszar to modyfikowanie własności paliw pozwalające na kontrolowanie przebiegu procesu spalania.

Tarcie generuje poważne problemy w eksploatacji maszyn i pojazdów, a mianowicie: zmniejsza sprawność ich działania (pracy) oraz wpływa na przedwczesne zużywanie się elementów węzła tarcia. Dlatego w dziedzinie budowy i eksploatacji maszyn zmniejszenie energochłonności oraz poprawa właściwości przeciwozrywczych ruchomych węzłów pozostaje istotnym zagadnieniem.

Już w starożytności i wiekach średnich do zmniejszenia negatywnych skutków tarcia używano substancje smarujące. Pomimo znacznego postępu w dziedzinie nowych materiałów i technik obróbki powierzchniowej, dobór odpowiedniej kompozycji składu środka smarnego nadal pozostaje ważny. W skład nowoczesnego środka smarnego wchodzi olej mineralny i/lub syntetyczny oraz pakiet dodatków uszlachetniających. Od wielu lat dialkilditiofosforan cynku (ZDDP) jest powszechnie stosowanym dodatkiem w olejach silnikowych i wykazuje dobre właściwości przeciwozrywcze (AW). ZDDP jest jednym z najczęściej badanych dodatków. Ze względu na złożoność mechanizmu smarowania w procesie tarcia, pozostaje jednak dużo wątpliwości co do mechanizmów działania tego dodatku.

W określonych warunkach zastosowanie ZDDP skutecznie rozwiązuje problem zużywania materiału elementów ciernych, ale powoduje problemy techniczne i ekologiczne. Główny problem polega na tym, że tlenki fosforu i siarki, tlenek i siarczek cynku oraz lotne produkty rozpadu ZDDP zawierające fosfor, powstające w procesie eksploatacji silnika silnie przyspieszają degradację katalitycznych układów oczyszczania spalin i filtrów cząstek stałych [1]. Z tego względu ciągle trwają poszukiwania nowych formuł dodatków do olejów, z ograniczonym stężeniem ZDDP lub całkowicie pozbawionych tego związku.

Efektywność działania środków smarowych może zostać znacznie poprawiona poprzez dodanie do nich nanomateriałów. Nanomateriały te jednak muszą zostać doprowadzone do środka smarnego w odpowiedni sposób, żeby one tworzyły stabilne układy koloidalne. Niewystarczający stopień dyspersji nanomateriałów może mieć efekt odwrotny i pogorszyć proces tarcia.

Odkrycie nowych nanomateriałów węglowych spowodowało gwałtowny wzrost zainteresowania badaniami związanymi z nowymi formami węgla. Przykładem są CNTs odkryte pod koniec XX wieku, które są ciągle ciekawym obiektem badawczym. Ich właściwości są nie do końca poznane, a potencjalne zastosowania liczne. W warunkach tarcia mieszanego można oczekiwać, że straty tarcia zostaną zmniejszone dzięki właściwościom CNTs polegającym przede wszystkim na małej wartości

współczynnika tarcia. Ta właściwość CNTs może być istotna w warunkach dużego obciążenia nowoczesnych silników.

Z roku na rok można zaobserwować zwiększenie obszarów zastosowań polimerów termoplastycznych jako materiałów konstrukcyjnych, stosowanych na ślizgowe elementy maszyn. Z tego względu w niniejszej pracy skoncentrowano się na ocenie efektywności środków smarowych przeznaczonych nie tylko do stalowych węzłów tarcia, a również i do węzłów z tworzywa sztucznego.

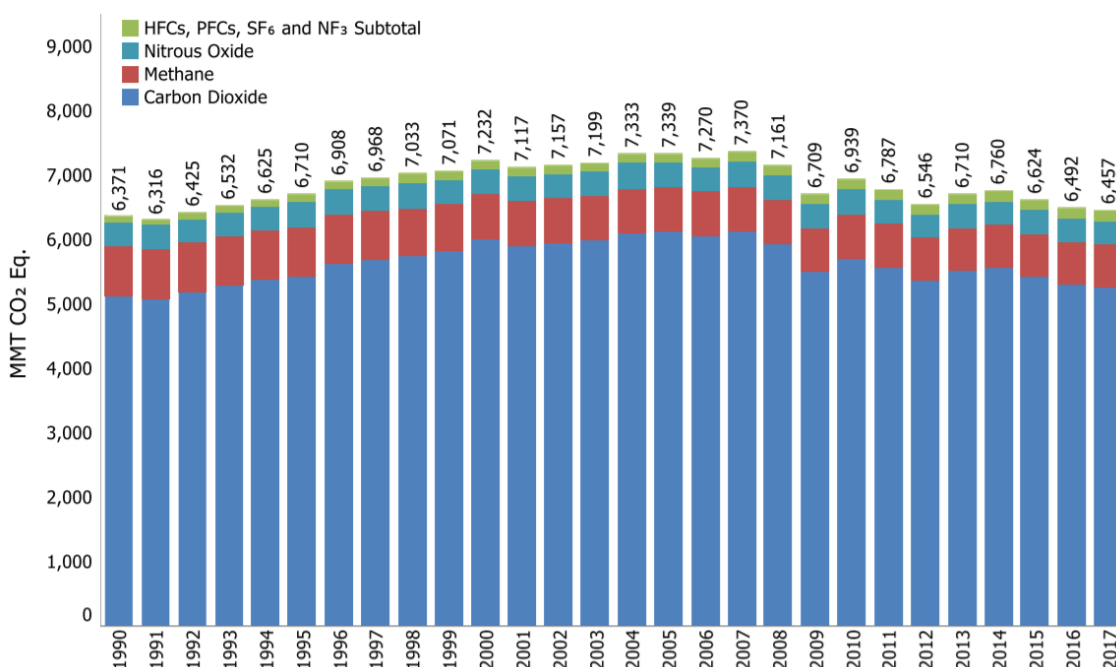
W odniesieniu do spalania paliw warto zauważyć, że jakkolwiek powszechne i uzasadnione jest dążenie do ograniczenia roli silników spalinowych, to faktycznie zużywana w światowej gospodarce ilość paliw płynnych nieustannie rośnie [2]. Jest bardzo prawdopodobne, że w ciągu kilkunastu najbliższych lat dokona się przełom w elektryfikacji samochodów, jednak w tej perspektywie czasowej trudno wyobrazić sobie wyeliminowanie silników spalinowych z lotnictwa czy transportu morskiego. Rosnące wymagania ekologiczne mogą inspirować do używania niekonwencjonalnych paliw oraz tworzenia nowych systemów spalania. W tych przypadkach wydaje się być uzasadnione dodawanie nanomateriałów węglowych do paliwa, które mogą pozwolić na kontrolowanie szybkości procesu spalania lub opracowanie całkowicie nowych systemów zapłonu z wykorzystaniem interakcji CNTs ze światłem lasera. Warto podkreślić, że w odróżnieniu od nanododatków metalicznych, których stosowanie w paliwach silnikowych jest niedopuszczalne ze względów ekologicznych, CNTs dodane do paliwa ulegają spalaniu w cylindrze silnika i nie tworzą dodatkowej emisji.

2. Wpływ silników spalinowych na środowisko

Postępujący wzrost gospodarczy powoduje na przestrzeni ostatnich lat zwiększenie liczby samochodów na ulicach miast. Obecnie powszechna staje się tendencja posiadania w rodzinie więcej niż jednego samochodu. Do zaspokojenia wielu potrzeb społecznych transport drogowy jest niezbędny, ale oprócz swoich niewątpliwych zalet, jest on jednym z najpoważniejszych źródeł emisji związków toksycznych. Podstawowym źródłem napędu zdecydowanej większości pojazdów jest tłokowy silnik spalinowy, który emituje do atmosfery takie zanieczyszczenia, jak [3-6]:

- tlenki węgla,
- tlenki azotu,
- węglowodory,
- tlenki siarki,
- aldehydy.

Dwutlenek węgla (CO_2) powstający podczas procesów spalania paliw zalicza się do gazów cieplarnianych, który bezpośredniego wpływa na globalne ocieplenie klimatu [7]. Potwierdza to raport emisji gazów cieplarnianych EPA (Environmental Protection Agency) [8].



Rys. 2.1 Emisja do atmosfery gazów cieplarnianych w USA w latach 1990-2017 [8]

Wśród różnych działań człowieka, które powodują emisję gazów, najważniejsze są procesy energetyczne. Na świecie produkcja energii stanowi ponad 80% światowej antropogenicznej emisji gazów cieplarnianych.

Według scenariusza IEA (International Energy Agency) ogólny udział paliw kopalnych w światowym zapotrzebowaniu na energię pierwotną nie zmienił się w ciągu ostatnich 25 lat. Ropa naftowa, węgiel kamienny i gaz ziemny pozostają głównymi elementami dzisiejszego globalnego systemu energetycznego. Prognoza pokazuje, że zużycie ropy naftowej w samochodach osiągnie szczyt w 2025 r. ze względu na postęp w zakresie efektywności paliwowej oraz zwiększonego wykorzystania biopaliw i energii elektrycznej. Jednak ciężarówki, lotnictwo, transport morski i przemysł petrochemiczny nadal zwiększają całkowite zużycie ropy naftowej.

Tabela 2.1. Światowa produkcja energii elektrycznej według paliwa, technologii i scenariusza (TWh) [9]

	2000	2017	Nowe strategie		Obecne strategie		Zrównoważony rozwój	
			2025	2040	2025	20240	2025	2040
Spalanie węgla	6 001	9 858	9 896	10 335	10 694	13 910	7 193	1 982
Spalanie ropy naftowej	1 212	940	763	527	779	610	605	197
Spalanie gazu	2 747	5 855	6 829	9 071	7 072	10 295	6 810	5 358
Energia jądrowa	2 591	2 637	3 089	3 726	3 079	3 648	3 303	4 960
Energia wodna	2 618	4 109	4 821	6 179	4 801	5 973	5 012	6 990
Energia wiatrowa i solarna	32	1 519	3 766	8 529	3 485	6 635	4 647	14 139
Inne odnawialne źródła energii	217	722	1 057	2 044	1 031	1 653	1 259	3 456
Całkowita generacja	15 441	25 679	30 253	40 443	30 971	42 755	28 859	37 114
Zapotrzebowanie na energię elektryczną	13 156	22 209	26 417	35 526	26 950	37 258	25 336	33 176

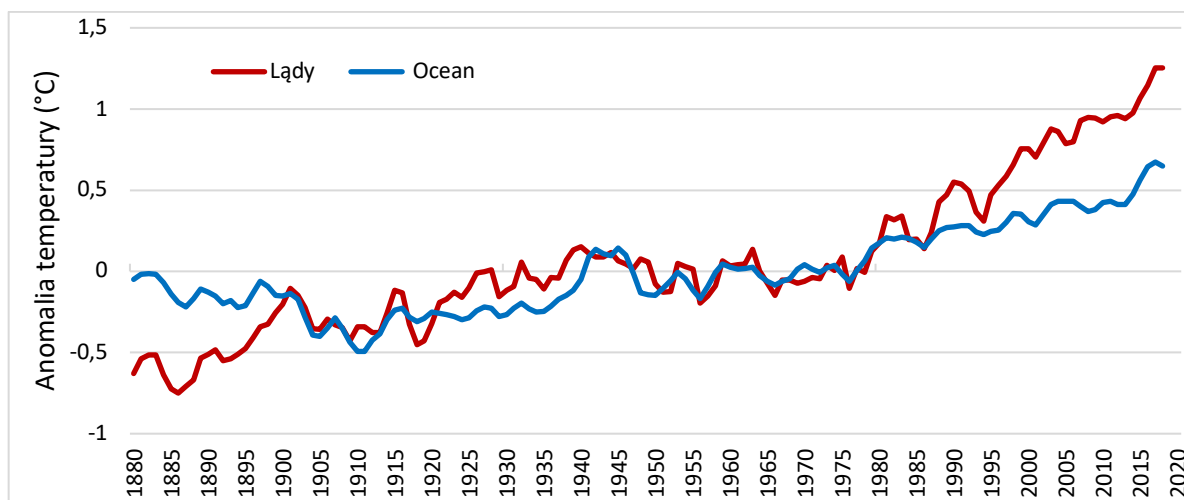
Światowe zużycie energii w 2018 r. wzrosło niemal dwukrotnie w porównaniu ze średnim tempem wzrostu od 2010 r., co było spowodowane silną gospodarką światową. Nadal istnieje silny związek między wzrostem gospodarczym i globalną emisją CO₂ związanego z energią w obecnym scenariuszu IEA. Węgiel kamienny (39% ogółem) pozostaje największym źródłem emisji do 2040 r. następnie ropa naftowa (33%) i gaz ziemny (27%).

Tabela 2.2. Światowa emisja CO₂ związana z energią w podziale na paliwa i scenariusz (w mln. ton) [9]

	2000	2017	Nowe strategie		Obecne strategie		Zrównoważony rozwój	
			2025	2040	2025	20240	2025	2040
Spalanie węgla	8 951	14 448	14 284	14 170	15 207	17 930	11 335	3 855
Spalanie ropy naftowej	9 620	11 339	11 862	11 980	12 303	13 984	10 657	6 886
Spalanie gazu	4 551	6 794	7 757	9 731	7 945	10 561	7 543	6 906
Całkowita emisja CO₂	23 123	32 580	33 902	35 881	35 454	42 475	29 535	17 647

Obecnie transport odpowiada za jedną czwartą emisji dwutlenku węgla (CO₂) związanego z energią [9]. Europejska Agencja Środowiska wskazuje, że prawie 30% całkowitej emisji CO₂ w UE pochodzi z sektora transportu. Ponad 95% dzisiejszej emisji w sektorze transportu pochodzi z ropy naftowej. Produkcja paliw płynnych takich jak benzyny silnikowe, olej napędowy oraz paliwa lotnicze polega na przeróbce głównie ropy naftowej. Uzależnienie od ropy naftowej sektora motoryzacyjnego wpływa na globalne zmiany klimatyczne i bezpieczeństwo energetyczne. Obecnie import stanowi około 88% zużycia ropy naftowej w Unii Europejskiej, co zwiększa podatność gospodarki państw na zmiany cen ropy naftowej.

Wartość globalnej koncentracji CO₂ w atmosferze, który jest głównym czynnikiem przyczyniającym się do zmiany klimatu, wymaga istotnej redukcji emisji tego gazu. Pomimo Porozumienia Paryskiego dotyczącego zmian klimatu, emisja CO₂ wciąż rośnie na poziomie światowym. NASA GISS (National Aeronautics and Space Administration Goddard Institute for Space Studies) rejestruje ciągły wzrost odchylenia temperatury od średniorocznej nad lądami i oceanami.



Rys. 2.2 Zmiany temperatury nad lądami i oceanami [10]

Rozwój przemysłu samochodowego jest niemożliwy bez uwzględnienia czynników ekologicznych. Problemy równowagi środowiska naturalnego, wynikające z rosnącej emisji gazów cieplarnianych, skierowały sektor motoryzacyjny na zwiększenie produkcji pojazdów elektrycznych, których eksploatacja zmniejsza emisje spalin. Niektóre kraje, takie jak Francja i Wielka Brytania, ogłosiły daty graniczne, po których nie będą zezwalały na sprzedaż pojazdów z konwencjonalnymi silnikami spalinowymi (benzynowe, Diesla lub hybrydowe). Według raportu EPA spalanie każdego galonu benzyny emituje 8,887 gramów CO₂, a produkcja energii elektrycznej w Stanach Zjednoczonych emitowała średnio 509 gramów CO₂ na kWh w 2014 r. [11]. Obecnie przeciętny samochód elektryczny sprzedawany na rynkach światowych emituje około jednej trzeciej mniej CO₂ na kilometr przejechanego pojazdu niż nowy konwencjonalny samochód benzynowy z silnikiem spalinowym. Pojazdy elektryczne stają się coraz bardziej konkurencyjne, a ich korzyści pod względem emisji CO₂ zależą od kombinacji źródeł energii. Potrzeba ograniczenia zużycia energii jest dziś ważniejsza niż wcześniej. Nadal istnieje duży niewykorzystany potencjał w zakresie poprawy efektywności energetycznej w transporcie poprzez zwiększenie wydajności silników spalinowych, zmniejszenie tarcia lub hybrydyzację. Prawie każda firma motoryzacyjna wskazała, że masa ich pojazdów zmniejsza się w planowym okresie 2010-2025, choć przewidywany poziom spadku masy różnił się znacznie w poszczególnych firmach [11].

Ruchome elementy układu mechanicznego poddawane są procesowi tarcia, który zmniejsza jego sprawność. W literaturze technicznej, która dotyczy tematyki strat tarcia, można spotkać różne informacje o procentowym udziale tych strat. Według literatury [12] od 1/3 do 1/2 całej energii wytwarzanej na świecie jest wykorzystywana do pokonania oporów tarcia. W pojazdach samochodowych około 30% mocy silnika zużywane jest na tarcie. Niektórzy autorzy podają nieco większy jego udział nawet do 50% paliwa pobieranego przez samochody i inne rodzaje transportu jest zużywane na tarcie w ich węzłach ciernych [13].

3. Zużycie w eksploatacji maszyn

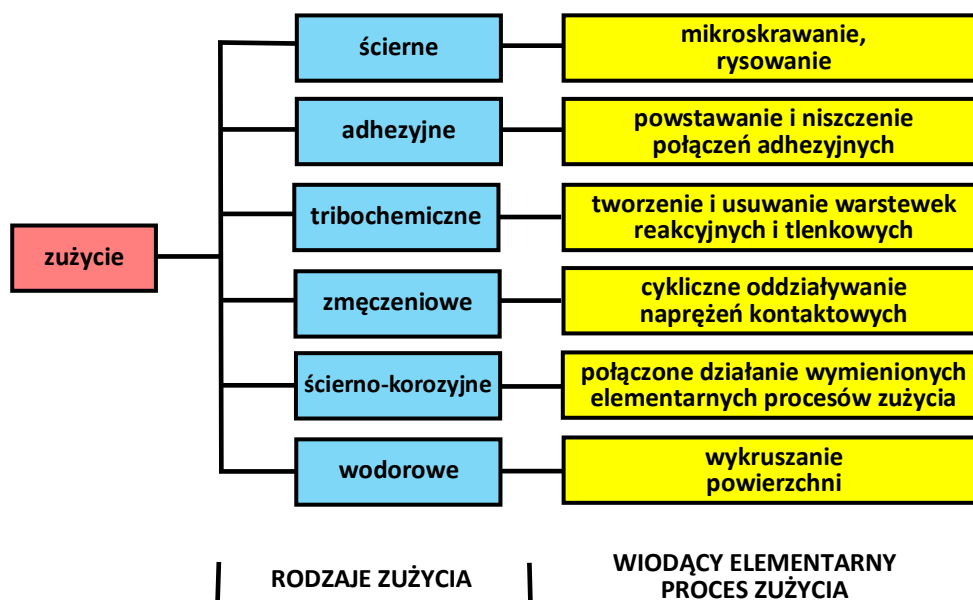
3.1. Wprowadzenie

W wyniku wpływu na elementy ruchomych węzłów maszyn sił eksploatacyjnych następuje proces zużywania, podczas którego zachodzą zmiany w warstwie wierzchniej ciała stałego. Gdy podczas tego procesu występuje tarcie toczne bądź ślizgowe, to takie zużywanie jest nazywane tribologicznym. Ze względu na przyczyny procesu zużywania, wyróżnia się przyczyny tribologiczne i nietribologiczne. Tribologiczne procesy zużywania mają charakter chemiczno-fizyczno-mechaniczny [14]. Na zużywanie tribologiczne wpływ mają efekty: zmęczeniowe, ściernie, adhezyjne oraz utleniające. Do zużywania nietribologicznego zalicza się natomiast skutki procesów erozyjnych i korozyjnych.

Proces tarcia jest ściśle związany z procesem zużywania materiału. Zużycie elementów maszyn i mechanizmów spowodowane przez proces tarcia jest podstawową przyczyną (85÷90%) utraty zdolności produkcyjnych [15, 16]. Chociaż mechaniczne zużywanie powierzchni materiałów występuje w połączeniu z innymi rodzajami procesów zużywania, takimi jak na przykład: zmęczeniowego czy adhezyjnego, jest on zasadniczym czynnikiem wpływającym na trwałość węzła tribologicznego.

Najefektywniejszą metodą minimalizacji negatywnych skutków tarcia jest dobór takich cech geometrycznych i materiałów tribologicznych dla węzłów tarcia, żeby pracowały w warunkach tarcia płynnego. W rzeczywistych warunkach eksploatacji maszyn, w węzłach tarcia powszechnie występuje tarcie mieszane nawet przy smarowaniu hydrodynamicznemu, na przykład podczas rozruchu i bicia czopu w silniku spalinowym.

Występowanie na powierzchniach trących znacznych obszarów z tarcem suchym i granicznym w procesie tarcia mieszane zwiększa straty energetyczne i może doprowadzić do zatarcia (zespawania). Wykaz podstawowych, elementarnych procesów zużycia przedstawiono na rysunku 3.1.



Rys. 3.1. Rodzaje zużycia [17]

W rzeczywistych warunkach eksploatacji maszyn, w węzle tarcia występuje jednocześnie kilka rodzajów zużycia. Jeden z nich jest procesem dominującym i właśnie on wyznacza rodzaj i wielkość zużycia ciała stałego. Zużywanie tribologicznych materiałów mierzy się wagowo, objętościowo lub liniowo. Natomiast intensywność niszczenia warstwy wierzchniej na powierzchni trącej jest używana jako względna miara zużywania i służy do celów porównawczych. Taka intensywność podczas różnych

rodzajów zużycia oraz związane z nimi parametry takie jak współczynniki tarcia, szybkości i głębokości jej zniszczenia zestawiono w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Charakterystyka poszczególnych rodzajów zużycia [18]

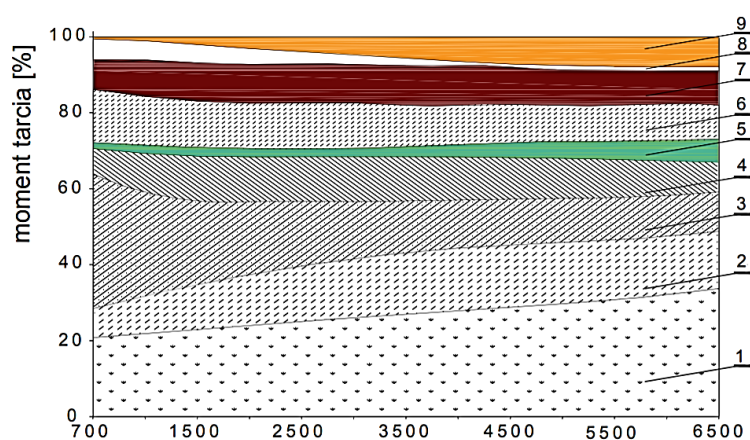
Rodzaj zużycia	Współczynnik tarcia	Głębokość niszczenia warstwy wierzchniej [mm]	Prędkość niszczenia warstwy wierzchniej [$\mu\text{m}/\text{godz.}$]
Utleniające	0,01÷0,1	0,001÷0,01	0,05÷0,1
Ścierne mechaniczno-chemiczne	0,05÷0,3	do 0,1	do 0,5
Ścierno-korozyjne	0,10÷1,0	do 0,5	10÷15
Cieplne	0,5÷40	do 3÷4	1÷5
Adhezyjne	0,1÷1,0	do 1	0,5÷50
Ścierne	-	do 0,5	do 0,5
Zmięczeniowe stykowe (pitting)	-	do 5	-

Najbardziej rozpowszechnionym rodzajem zużycia jest zużycie ściernie, które w przeważających sytuacjach występuje w warunkach tarcia suchego, obejmujące około 80–90% wszystkich rodzajów zużycia tribologicznego [17]. Jest to proces zużycia mechanicznego i charakteryzuje się zmniejszaniem objętości materiału. Polega on, z reguły, na oddzielaniu drobnych cząstek materiału warstwy wierzchniej w procesie tarcia przez występujące mikronierówności stykających się powierzchni oraz obecne w obszarach tarcia cząstek ciał obcych lub produktów zużycia, które są twardsze od powierzchni trących i spełniają rolę ściernego materiału.

3.2. Tarcie w tłokowych silnikach spalinowych

Straty tarcia, jakie powstają w węzłach ciernych silników tłokowych, są zjawiskiem fizycznym polegającym na pochłanianiu energii w wyniku pokonywania oporów ruchu.

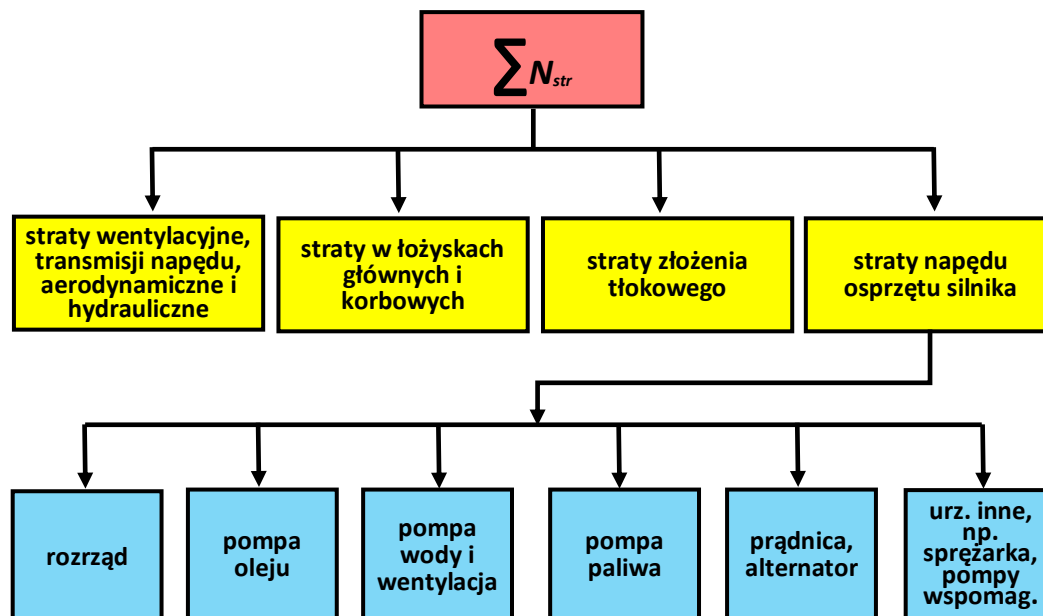
W literaturze technicznej można spotkać różne informacje na temat procentowego udziału poszczególnych układów i węzłów ciernych w ich powstawaniu. Przede wszystkim ten udział zależy od konstrukcji silnika oraz od metody wyznaczania strat. Typowy przykład podziału strat tarcia w zależności od prędkości obrotowej wału korbowego przedstawiono na rysunku 3.2.



Rys. 3.2. Straty tarcia w poszczególnych układach i urządzeniach pomocniczych silnika: 1 – układ tłokowo-cylindrowy, 2 – układ korbowy, 3 – układ rozrządu, 4 – pompa oleju, 5 – alternator, 6 – pompa wody, 7 – pompa pomocnicza, 8 – pompa próżniowa, 9 – wałki wyrównowazujące [19]

Szczególnie silny negatywny wpływ na sprawność i zużycie paliwa w silniku trakcyjnym mają straty tarcia układu rozrządu przy niewielkiej prędkości obrotowej. Natomiast tłok z pierścieniami oraz układem korbowym przyczyniają się do wytworzenia dużych strat tarcia przy wielkiej prędkości obrotowej (rysunek 3.2). Ze wzrostem objętości skokowej silnika, rośnie udział procentowy strat tarcia, a maleją straty pochodzące z napędu mechanizmów pomocniczych oraz rozrządu silnika.

Bilans strat mechanicznych silnika spalinowego ilustruje rysunek 3.3.



Rys. 3.3. Bilans strat silnika spalinowego [20]

Składowe strat tarcia w silniku spalinowym mogą być określane jedynie na podstawie bilansu, którego elementy wydziela się poprzez wybudowanie z silnika określonych części. Chcąc zatem określić straty tarcia np. dolnego pierścienia uszczelniającego, można je traktować jako różnicę pomiędzy mocami zmierzonymi na stanowisku hamowniczym z wmontowanymi i wymontowanymi dolnymi pierścieniami uszczelniającymi [21].

Określenie udziału strat wynikających z tarcia, w ogólnych stratach tłokowego silnika spalinowego, stanowi pierwszy krok w kierunku wskazania ich indywidualnych źródeł. Jest to także wskazówką do wyboru właściwej drogi dalszego doskonalenia silnika: poprzez polepszenie konstrukcji czy odpowiednią eksploatację.

Na ogół przyjmuje się, że w silniku spalinowym decydujący wpływ na poziom strat mechanicznych ma układ tłokowo-korbowy absorbujący około 60-70% strat tarcia, dlatego zmiany konstrukcyjne elementów tego układu mogą prowadzić do zauważalnego obniżenia strat mechanicznych [22, 23].

Rodzaj oleju smarującego, jego lepkość oraz charakterystyka lepkościowo - temperaturowa w sposób zasadniczy wpływają na opory ruchu w układach mechanicznych, gdzie dominującym rodzajem tarcia jest tarcie płynne. Dlatego dla zmniejszenia oporów ruchu, lepkość oleju powinna być jak najmniejsza. Zmniejszanie lepkości oleju, jak każdy inny zabieg techniczny, ma swoje ograniczenia, ponieważ nadmierne zmniejszenie lepkości powoduje występowanie tarcia mieszanego, co zwiększa opory ruchu. Stosowany olej powinien zapewnić smarowanie hydrodynamiczne przy wysokich temperaturach i nie generować dużych oporów ruchu przy niskich temperaturach. Olej o dużej lepkości w niskiej temperaturze sprawia, że istotnie zwiększają się opory ruchu układu mechanicznego i zmniejsza się tym samym jego sprawność.

3.3. Przeciwdziałanie zużyciu tribologicznemu

Problem zużywania się tribologicznego jest istotny, ponieważ jego podstawowymi skutkami są zmiana geometrii oraz właściwości fizycznych powierzchni ślizgowych. Może to nie tylko wyłączyć maszynę z eksploatacji, ale także spowodować awarię o poważnych skutkach. Do normalnego przebiegu zużycia w węzłach ślizgowych, warunkiem koniecznym jest przeciwdziałania mu. Przeciwdziałanie to powinno nastąpić już na etapach projektowania i wytwarzania maszyn i urządzeń przez [24]:

- właściwy dobór elementów węzła tarcia i materiałów tribologicznych,
- zaprojektowanie odpowiedniego układu smarowania,
- jakościowy montaż elementów,
- przeprowadzenie właściwej regulacji.

Na rysunku 3.4 został przedstawiony przykład ważniejszych sposobów postępowania, prowadzących do mniejszego zużycia części maszyn [25].



Rys. 3.4. Czynniki i działania zmniejszające zużycie części maszyn [25]

Ze względu na zakres prac, w pozostałej części rozprawy zostaną przedstawione dwie metody ograniczenia oporów ruchu i zużycia: zastosowanie powłok w warstwie powierzchniowej oraz komponowanie środków smarnych.

Charakterystyki tłokowego silnika spalinowego oraz jego trwałość i niezawodność w dużym stopniu są zależne od niezmienności geometrii powierzchni stykających się elementów. Praca w systemie mieszanego smarowania ma wielki wpływ na zużycie powierzchni współpracujących zespołów. Najbardziej oczywistym zespołem, którego ta uwaga dotyczy, jest grupa tłokowo-cylindrowa. Dla osiągnięcia dobrych właściwości tarcyjnych powierzchnie skojarzeń trących są uszlachetniane zwykle hartowaniem lub nanoszeniem ochronnych warstw różnych materiałów, które wykazują dobre właściwości tribologiczne, np. chromu.

Zastosowanie powłok

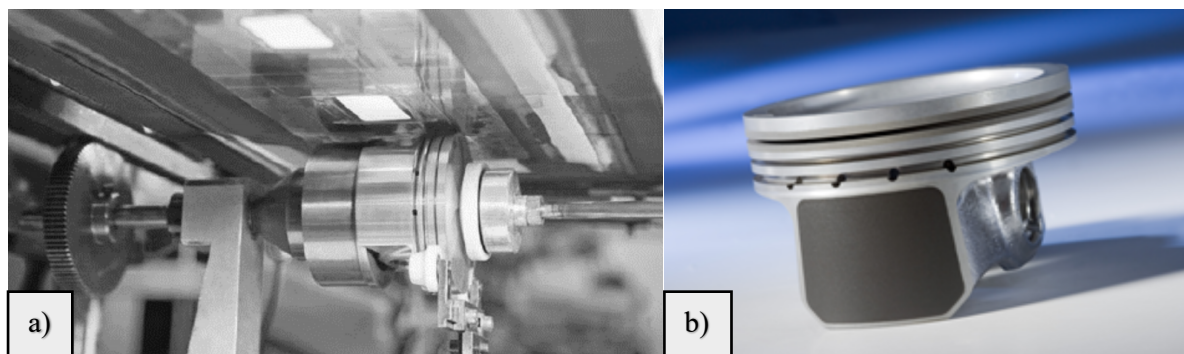
Poprawa właściwości powłoki granicznej w strefach styku jest jednym z podstawowych sposobów zredukowania tarcia w warunkach tarcia mieszanego, który znalazł szerokie zastosowanie w praktyce inżynierskiej.

W literaturze technicznej, która dotyczy tematyki inżynierii powierzchni, można spotkać różne definicje pojęcia powłoki, jednak żadna z nich nie jest jednoznaczna. Burakowski T. i Wierzchoń T. zaproponowali wprowadzenie ogólnego pojęcia powłoki, które brzmi następująco: „Powłoka (pokrycie) – warstwa materiału wytworzona w sposób naturalny lub sztuczny albo nałożona sztucznie na powierzchnię przedmiotu wykonanego z innego materiału, w celu uzyskania określonych właściwości technicznych lub dekoracyjnych” [26]. Ze względu na występowanie budowy warstwowej, powłoki można podzielić na: jednowarstwowe i wielowarstwowe.

Wprost proporcjonalna zależność pomiędzy odpornością na ścieranie i twardością materiału ukierunkowana jest na zastosowanie twardych powłok przeciwzużyciowych dla poprawy właściwości eksploatacyjnych. Dla osiągnięcia tego celu już od dawna stosowana była obróbka metalowych powierzchni i ich stopów metodami: mechanicznymi, fizycznymi, cieplnymi i chemicznymi, w tym przez: nawęglanie, azotowanie, azotosiarczowanie, fosforanowanie [17].

Dla zwiększenia trwałości warstwy powierzchniowej, od około pół wieku stosowane są techniki: chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD, j. ang.: chemical vapour deposition) oraz fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD, j. ang.: physical vapour deposition). Spośród wielu technik tworzenia powłok te drugie odgrywają dużą rolę w praktyce przemysłowej. Twarde i cienkie powłoki otrzymane metodą PVD na miękkim podłożu są korzystną kombinacją materiałową z punktu widzenia trybologii. Zastosowanie ich na powierzchni zaworów i innych elementów rozrządu w silnikach spalinowych jest skutecznym sposobem zmniejszenia oporów ruchu oraz intensywności zużycia ściernego. Twarda warstwa na miękkim podłożu może zmniejszyć tarcie i zużycie poprzez zapobieganie bruzdowaniu zarówno w skali makro, jak i mikro. Warstwa taka zazwyczaj wykazuje resztkowe naprężenia ściskające, które mogą zapobiec występowaniu sił rozciągających. Taki efekt można uzyskać, wykorzystując wielowarstwowe lub gradientowe struktury warstwy ochronnej [27].

Obecnie, jedną z najczęściej stosowanych, jest metoda sitodruku (SP, j. ang.: screen printing), która znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym. Wspomniana metoda jest używana do tworzenia powłok na powierzchni nośnej niemal wszystkich tłoków nowoczesnych silników spalinowych. Powszechnie stosowana powłoka zawiera około 35% grafitu rozpuszczonego w poliamidowo-imidowej żywicy bez jakichkolwiek modyfikatorów tarcia. Jest ona stosowana w celu ograniczenia możliwości zacierania tłoka w cylindrze podczas pracy silnika w ekstremalnie trudnych warunkach, gdy współpracujące powierzchnie nie rozdziela film olejowy.

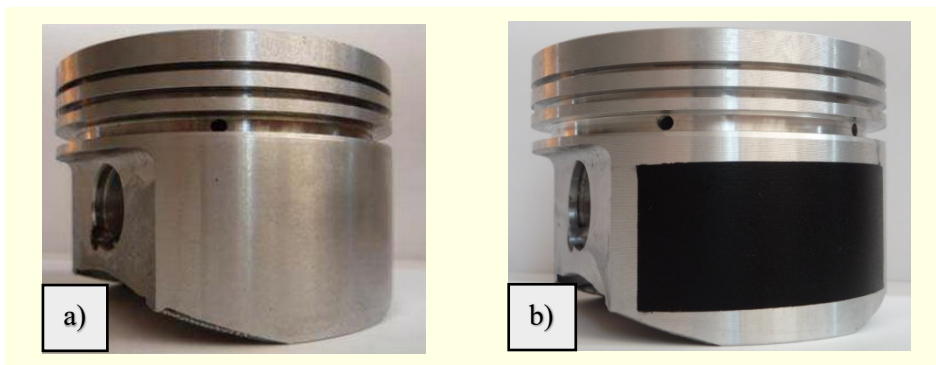


Rys. 3.5. Nakładanie powłok na powierzchni nośnej tłoka metodą sitodruku (a) oraz tłok aluminiowy z powłoką EcoTough® firmy Federal-Modul (b) [28, 29]

Obecnie, przemysł motoryzacyjny oferuje tłoki z powłoką nowej generacji zawierającą modyfikatory tarcia (FM, j. ang.: friction modifier). Przykładem jest powłoka EcoTough firmy

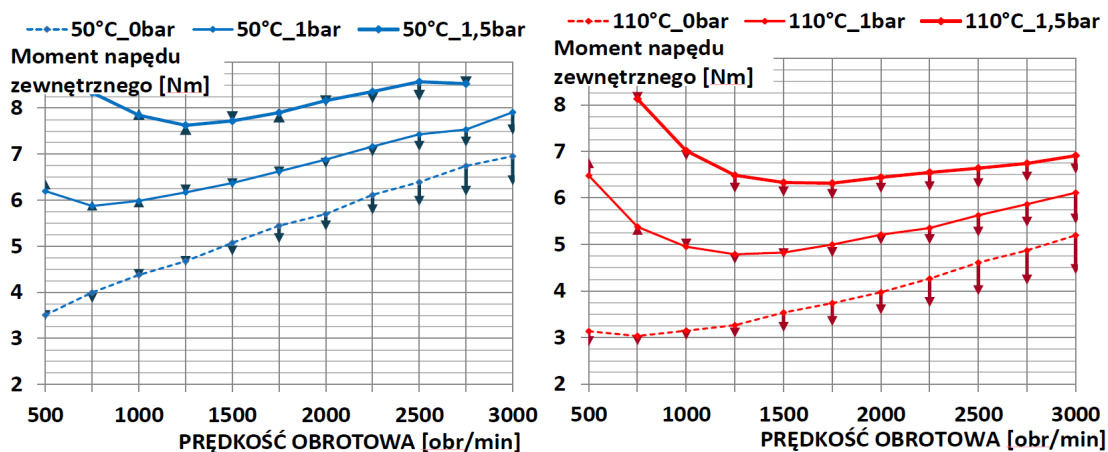
Federal-Modul zawierająca żywicę wzmocnioną włóknem węglowym z dodatkowymi osadzonymi stałymi cząstkami smaru. Według danych producenta zaznaczona powłoka ma zwiększoną wytrzymałość w porównaniu ze standardowymi powłokami i prowadzi do redukcji tarcia o 10% w zespole tłok-pierścienie-cylinder. Powłoka, która jest nakładana w grubości 15 mikronów, zmniejsza również zużycie powierzchni nośnej tłoka w silnikach benzynowych o 40% w porównaniu do referencyjnego tłoka [29].

Od kilku lat trwają ciągłe badania nad praktycznym zastosowaniem różnych nanomateriałów węglowych dla polepszenia tribologicznego działania zespołu tłok-cylinder, który w istotny sposób decyduje o sprawności silnika spalinowego. Wykorzystanie tego materiału jako pokrycie na powierzchni bocznej tłoka silnika spalinowego może korzystnie wpłynąć na jego pracę, a mianowicie: zmniejszyć straty tarcia, zwiększyć odporność powierzchni na zużycie ścierne, oraz zmniejszyć drgania wywołane cyklicznością jego pracy [30]. W jednej spośród licznych prac przedstawionych w literaturze, opisano zastosowanie CNTs jako powłoki na powierzchni nośnej tłoka silnika spalinowego [31]. Dla osiągnięcia założonego celu, powierzchnie nośne eksperymentalnych tłoków zostały pokryte CNTs przy użyciu techniki sitodruku.



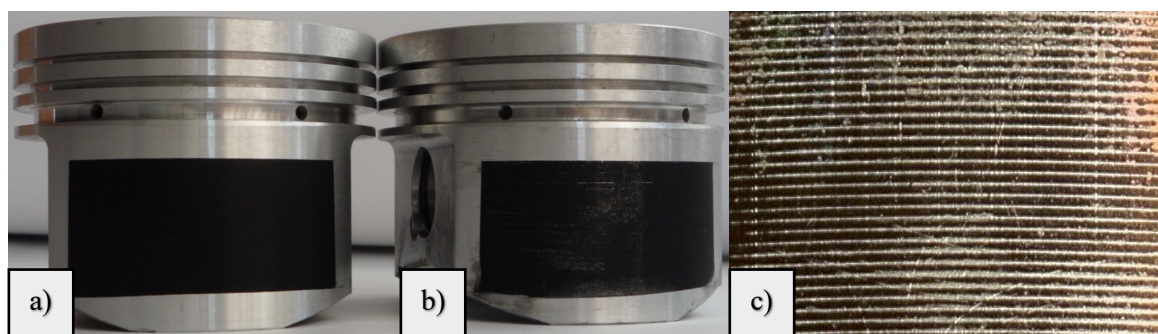
Rys. 3.6. Widok tłoków stosowanych w badaniach: a) tłok referencyjny, b) tłok eksperymentalny [31]

Tłoki przedstawione na rysunku 3.6 zamontowano w silniku, a następnie przeprowadzono badania porównawcze momentu oporów ruchu, w tym wartości momentu napędu zewnętrznego. Przedstawione na rysunku 3.7 wykresy wpływu warstw CNTs zastosowanych na powierzchni nośnej tłoka na straty tarcia mechanizmu tłokowo-korbowego pozwalają wnioskować o tym, że we wszystkich seriach pomiarowych wykonanych przy zamkniętych zaworach uzupełniania ładunku, uzyskano zmniejszenie strat tarcia w wyniku zastosowania CNTs, niezależnie od temperatury i prędkości obrotowej silnika. Największa korzyść z zastosowania tłoków eksperymentalnych wynosiła 16% całkowitej wartości oporów ruchu silnika [31]. Wykazano jednak dużą ścieralność warstw CNTs.



Rys. 3.7. Przebiegi strat tarcia tłoków standardowych oraz zaznaczone strzałkami zmiany wartości po zastąpieniu tłoków standardowych tłokami eksperymentalnymi [31]

Problem ten wynika przede wszystkim z rodzaju zastosowanego spoiwa (zbyt małej adhezji do podłoża), a nie z właściwości CNTs [32, 33].



Rys. 3.8. Eksperymentalny tłok z powłoką CNTs: a) przed testami, b) po testach, c) powiększona powierzchnia nośna tłoka po 60 minutach pracy [32, 33]

Redukcja całkowitych strat tarcia silnika była zbyt duża, aby można ją było wytłumaczyć jedynie zmianami tarcia powstałymi na powierzchni nośnej tłoka. Ustalono, że podczas pracy silnika, CNTs ścierały się w niewielkich ilościach z powierzchni tłoka do oleju, a następnie dobrze dyspergowane w oleju silnikowym ze względu na ciągłość procesu ścierania, były transportowane do wszystkich badanych elementów ciernych silnika [31, 34, 35]. Uzyskane wyniki przeprowadzonych badań uzasadniają dalsze eksperymenty dotyczące roli nanomateriałów węglowych w procesach tarcia.

Analiza opublikowanych badań jednoznacznie wskazuje, że stosowanie powłok w celu uniknięcia zatarcia tłoka w cylindrze przy ekstremalnie trudnych warunkach pracy silnika oraz w celu ograniczenia zużycia powierzchni par trących przy normalnych warunkach pracy silnika, odgrywa pozytywną rolę. Należy także zauważyć, że w rzeczywistych warunkach pracy tłokowego silnika, w tym węzle oprócz stref punktów zwrotnych tłoka oraz poza okresem rozruchu, wybiegu i pracy w warunkach ekstremalnych występuje przeważnie tarcie płynne i dlatego zastosowanie powłok nie daje bezpośrednich dużych korzyści w aspektach redukcji strat tarcia [36].

W publikacji naukowej [37] można znaleźć teoretyczną analizę możliwości zastosowania grafenu jako materiału dla tworzenia powłok na powierzchni nośnej tłoka silnika spaliniowego. Ze względu na korzystne właściwości tribologiczne tego materiału, może on korzystnie wpłynąć na prace silnika w zakresie zmniejszenia zużycia współpracujących powierzchni oraz zmniejszenia drgań wywołanych cyklicznością pracy silnika. Jednak w przeglądanej literaturze nie znaleziono przeprowadzonych badań takiego zastosowania.

Zastosowanie środków smarnych

Przy projektowaniu oraz eksploatacji węzła tribologicznego, dążymy do kryterium „minimum tarcia i zużycia”. Jednak cechy węzła tarcia zależą od stanu warstwy powierzchniowej, która ulega zmianom w czasie eksploatacji obiektu. Brak możliwości regeneracji warstwy wierzchniej współpracujących materiałów podczas pracy zespołu ślizgowego sprawia, że działania mające na celu modyfikację tej warstwy są mało efektywne [16]. Badania tribologiczne pokazują natomiast, że stosowanie środków smarnych jest skutecznym sposobem przybliżającym do warunków odpowiadających temu kryterium. Jeszcze w połowie ubiegłego wieku empirycznie wykazano, że dostarczona do strefy styku współpracujących powierzchni warstwa smaru o grubości 100 nm, spowodowała 10-krotne zmniejszenie siły tarcia i około 100-krotne zmniejszyła ich zużycie [38].

Aby zminimalizować niekorzystne zmiany powierzchni podczas procesów tarcia, stosuje się smarowanie pod którym rozumie się efekt obecności środka smarnego na powierzchni trących. Środek smarny rozdziela powierzchnie skojarzenia trącego swoją warstwą, co prowadzi do zmniejszenia współczynnika tarcia i spowolnienie zużycia tribologicznego. Dodatkowo substancja smarowa

poprawia odprowadzanie ciepła i produktów zużycia z strefy tarcia, oraz spełnia różne inne funkcje jak np. zabezpieczenie przed korozją, tłumienie drgań, uszczelnienia luzów pomiędzy stykającymi się elementami itp. [16]. Na efektywność smarowania (smarność), w sposób zasadniczy wpływają właściwości środków smarowych: reologiczne, chemiczne i powierzchniowe oraz właściwości materiału powierzchni współpracujących elementów [17]. Jeszcze na początku ubiegłego wieku przeprowadzone badania smarowania hydrodynamicznego (tarcia płynnego) wykazały, że ciekłe tłuszcze roślinne i olej mineralny dają różne wartości współczynnika tarcia oraz zużycia tribologicznego przy jednakowych warstwach hydrodynamicznych oraz lepkości [17]. Później zostało wprowadzone pojęcie smarności, jednak w literaturze tribologicznej została ona zdefiniowana w różny sposób.

Pytko na temat smarności pisze: „Smarność jest trudna do zdefiniowania, jest to taka cecha oleju, która w istotny sposób wpływa na zatarcie. Miarą smarności jest obciążenie, przy którym następuje zatarcie elementów ...” [39].

Lawrowski podaje: „Przez smarność rozumie się zdolność tworzenia warstewki granicznej, a jej miarą jest wytrzymałość tej warstewki na obciążenia mechaniczne i ciepłe” [40].

Wachal definiuje następująco: „Smarność jest to zdolność cieczy smarującej przeciwdziałająca przechodzeniu tarcia granicznego w tarcie suche” [41].

Hebda, Wachal określają: „Smarność jest właściwością substancji smarującej charakteryzującą jej zachowanie w warunkach tarcia granicznego. Określa ona zdolność do wytworzenia trwałej warstwy granicznej w wyniku adsorpcji (chemisorpcji) na ciałach stałych (podłożu). Podatność ta jest różna w stosunku do różnych rodzajów ciał stałych, z którymi kontaktuje się substancja smarująca. Miarą smarności jest trwałość warstwy granicznej, a więc trwałość związania substancji smarującej z podłożem” [42].

Fuks definiuje ją jako zdolność cieczy smarowej do wywoływania niewielkiego oporu statycznego podczas przesuwaniu powierzchni ciał stałych oraz dużego przy zbliżaniu tych powierzchni pod wpływem przyłożonego obciążenia normalnego [43].

Dla oceny efektywności smarowania w czasie prowadzenia badań stosowane są różne wskaźniki. Według normy PN/C-04147 „Badanie własności smarnych olejów i smarów” używa się następujące: obciążenie zespawania F_z , obciążenie zacierające F_t , graniczne obciążenie zużycia G_{oz} i wskaźnik zużycia pod obciążeniem I_h .

Podział środków smarowych stosowanych w technice, uwzględniający ich stan skupienia można przedstawić jako [17]:

- gazowe,
- płynne,
- plastyczne,
- stałe.

W wielu dziedzinach przemysłu najszerzej stosowane są środki smarowe płynne w postaci olejów oraz plastyczne.

3.4. Oleje

Do środków smarowych płynnych zalicza się: oleje, wodę, emulsje i inne ciecze.

Z technologicznego punktu widzenia można wyróżnić następujące oleje:

- oleje podstawowe - oleje otrzymywane w wyniku bezpośredniej przeróbki ropy naftowej lub w wyniku reakcji chemicznych odpowiednio dobranych substratów,
- oleje bazowe - kompozycje kilku różnych olejów podstawowych otrzymywanych poprzez ich zmieszanie,
- oleje smarne - kompozycje oleju bazowego i dodatków uszlachetniających, otrzymywane w procesie blendowania.

Oleje bazowe stanowią dużą część oleju smarnego (około 70-80%) i są jednym z najważniejszych jego elementów. Natomiast oleje smarne są już końcowym wyrobem, które mają funkcjonalne właściwości olejów handlowych, gotowych do stosowania.

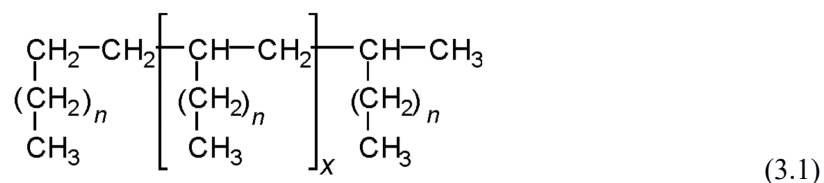
Ze względu na skład i technologie otrzymywania oraz właściwości fizykochemiczne, oleje bazowe można podzielić na: mineralne, syntetyczne, semisyntetyczne (mieszanka oleju mineralnego i syntetycznego) oraz roślinne (otrzymane z roślin oleistych) [42, 44, 45]. Amerykański Instytut Naftowy (API) zaproponował swój podział olejów bazowych w zależności od wyżej wymienionych kryteriów, który został przedstawiony w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Podział olejów bazowych według API [46]

Oleje bazowe	Zawartość siarki [% mas.]		Węglowodory nasycone [% mas.]	Wskaźnik lepkości
Oleje mineralne				
Grupa I	>0,03	i/lub	<90	80÷120
Grupa II	≤0,03	i	≥90	80÷120
Grupa III	<0,03	i	≥90	>120
Oleje syntetyczne i pozostałe				
Grupa IV	Wszystkie poli-α-olefiny (PAO)			
Grupa V	Wszystkie oleje bazowe nienależące do Grup I-V*			

* do grupy tej włączone są inne struktury syntetyczne niż PAO, również oleje roślinne.

Główną rolę w produkcji większości współcześnie stosowanych środków smarowych odgrywają oleje mineralne, które są złożonymi mieszaninami wysokowrzących węglowodorów nasyconych i aromatycznych, zawierających od 20 do 45 atomów węgla w cząsteczce [17, 47]. Otrzymywane są w wyniku klasycznej przeróbki ropy naftowej (destylacja, rafinacja, odparafinowanie itd.) i stanowiące mieszaninę węglowodorów posiadających zróżnicowane wartości parametrów fizykochemicznych. W niektórych warunkach eksploatacji właściwości olejów mineralnych są mało skuteczne, wtedy stosuje się oleje syntetyczne (węglowodorowe lub niewęglowodorowe), które otrzymuje się w wyniku reakcji: polimeryzacji, polikondensacji i estryfikacji. Otrzymane w wyniku tych reakcji podstawowe oleje syntetyczne to poli-α-olefiny (IV grupa) oraz oleje estrowe (V grupa). Ich udział w światowej produkcji olejów wynosi mniej niż 10%. Syntetyczne węglowodory – poli-α-olefiny (PAO) znalazły szerokie zastosowanie jako olej podstawowy w produkcji olejów silnikowych. Jego ogólny wzór można przedstawić następująco [47]:



gdzie:

$$n \geq 7,$$

$$x \geq 0, \text{ zwykle } x = 0 \div 4$$

Związki te są nasyconymi oligomerami, otrzymywanymi w procesie oligomeryzacji decenu lub dłuższej olefiny i następnie uwodornienia. Rysunek 3.9. prezentuje schemat otrzymywania PAO z 1-decenu.

- podwyższające lepkość i wskaźnik lepkości,
- obniżające temperaturę krzepnięcia,
- przeciwpienne,
- emulgujące,
- antyseptyczne,
- inne.

Funkcje i działanie wyżej wymienionych dodatków zostały szczegółowo opisane w wielu publikacjach [17, 39, 48-50]. Ze względu na specyfikę niniejszej pracy, poniżej przeanalizowano jedynie dodatki przeciwzużyciowe (AW, j. ang.: anti-wear), które są dodawane do olejów silnikowych, w celu zapobiegania zużyciu powierzchni metalowych w silniku spalinowym.

Spośród wszystkich dodatków uszlachetniających najszersze zastosowania znalazły takie, które poprawiają właściwości smarne środków smarowych. Są to związki chemiczne, które podczas procesu tarcia uczestniczą w reakcjach tribochemicznych. Ogólnie możemy podzielić te dodatki na trzy następujące grupy [17]:

- przeciwzużyciowe,
- przeciwzatarciowe,
- modyfikatory tarcia.

Jak już wspomniano wyżej, jest to podział ogólny, ponieważ wiele stosowanych, nowoczesnych dodatków ma charakter wielofunkcyjny. Przykładowo, dodatek przeciwzużyciowy może spełniać funkcje dodatków: przeciwutleniającego i przeciwkorozyjnego, a przy umiarkowanych obciążeniach również przeciwzatarciowego, natomiast modyfikator tarcia może działać jako dodatek przeciwzużyciowy.

Jedną z głównych klas dodatków smarnych są dodatki przeciwzużyciowe, które stosują się w celu ochrony powierzchni tarcia przed zużywaniem przy umiarkowanych obciążeniach. Najszerszej stosowane są dialkilo(arylo)-ditiiofosforany cynku, dialkilo-ditiokarbaminiany cynku, fosforyny, fosforany trójkrezyłu, tiofosforyny, węglowodory zawierające siarkę oraz kompleksy dwurdzeniowe tiooksomolibdenu [17]. W określonych warunkach dodatki te reagują z warstwą powierzchniową metalowego wężła ciernego poprzez adsorpcję i reakcje chemiczne. W wyniku tego na powierzchni tarcia powstaje warstwa związków chemicznych, która prowadzi do redukcji oporów tarcia i zużycia. Należy zauważyć, że każdy z wyżej wymienionych dodatków ma wiele pochodnych, które skutecznie obniżają zużycie powierzchni trącej w różnych warunkach.

Dialkilo-ditiiofosforany cynku (ZDDPs, j. ang.: zinc dialkyl dithiophosphates) są szeroko stosowanymi wielofunkcyjnymi dodatkami uszlachetniającymi oleje smarowe od wielu lat. Ich ogólną strukturę chemiczną można przedstawić następująco [47]:

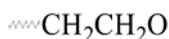


gdzie:

R = alkil pierwszorzędowy,



R = alkil drugorzędowy,



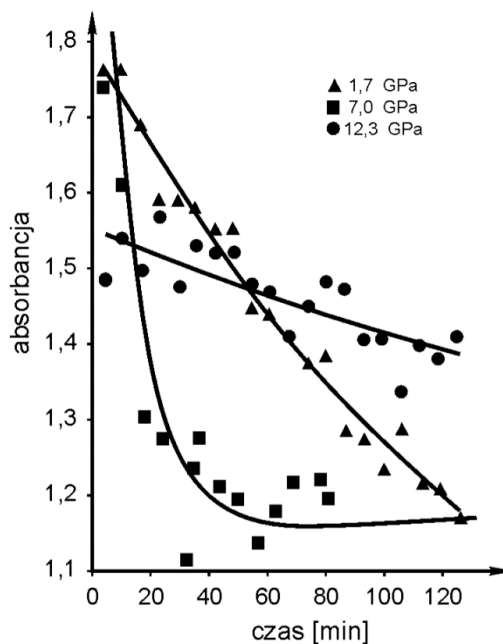
czy R = aryl.



ZDDP zawierają trzy aktywne pierwiastki: siarkę, fosfor i cynk, które podczas procesu tarcia wzajemnie ze sobą oddziałują i wykazują właściwości przeciwzużyciowe, przeciwzatarciowe, przeciwutleniające oraz przeciwkorozyjne. Właściwości przeciwzużyciowe ZDDP zależą od podstawników alkilowych. Należy podkreślić, że ZDDP efektywnie działa przy umiarkowanej sile normalnej i temperaturze. Badania prowadzone przez niezależnych autorów wykazały, że przy dużych obciążeniach olej wzbogacony ZDDP wykazał znacznie większe zużycie ściernie w stosunku do tego

samego oleju bez dodatku [17, 52]. W publikowanych wynikach badań termicznego rozkładu ZDDP autor stwierdza, że temperatura początku rozkładu pochodnych pierwszorzędowych wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych [1]. W literaturze technicznej również można znaleźć informację o lepszych właściwościach przeciwzużyciowych ZDDP przy krótszym łańcuchu organicznym, jednak wówczas obniża się ich stabilność termiczna [17].

W podwyższonej temperaturze (130-170°C, w zależności od oleju bazowego) zaczynają powstawać warstwy ochronne na powierzchni styku tworzone przez ZDDP. Dla rozkładu ZDDP i tworzenia warstwy protektorowej, rola ciśnienia jest równie ważna jak temperatury. Rysunek 3.11 prezentuje rozkład ZDDP w czasie przy trzech różnych ciśnieniach, mierzony spadkiem absorpcji promieniowania podczerwonego przy długości fali charakterystycznej dla absorpcji wiązania P–O.



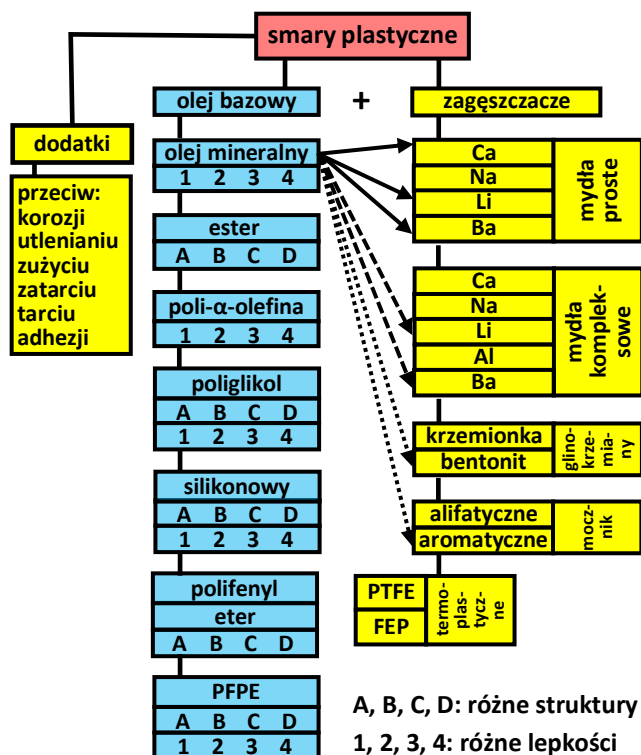
Rys. 3.11. Zmiana w czasie stężenia dialkilo-ditiofosforanu cynku dla trzech ciśnień; temperatura rozkładu 170°C [53]

Tworzenie granicznej warstwy przeciwzużyciowej zaczyna się od adsorpcji ZDDP na powierzchni ciernej. To właśnie wielkość adsorpcji oraz siła przyczepności dodatku do powierzchni decydują o efektywności działania i trwałości warstwy przeciwzużyciowej. Warstwa adsorpcyjna, która powstaje w wyniku adsorpcji fizycznej, wpływa na tworzone przez dialkilo-ditiofosforanu cynku na powierzchni trących się elementów warstwy: chemisorpcyjne i reakcyjne.

3.5. Smary plastyczne

Smary plastyczne stanowią obok olejów smarowych najliczniejszą grupę środków do smarowania węzłów tarcia w różnych dziedzinach przemysłu. Jego definicja według DIN 51 825 brzmi następująco: „Smar plastyczny jest konsystentnym środkiem smarnym składającym się z oleju mineralnego i/lub oleju syntetycznego oraz środka zagęszczającego”. Stanowią one zatem układy koloidalne o określonej stabilności, w których podstawowymi składnikami są: faza rozpraszająca (zwykle olej bazowy mineralny lub syntetyczny) i faza rozproszona (zwykle mydła metaliczne lub inne zagęszczacze).

Zazwyczaj smary plastyczne oprócz podstawowych dwóch składników zawierają również dodatki uszlachetniające. Połączenie trzech składników smaru plastycznego: olejów bazowych, zagęszczaczy i dodatków, prezentuje rysunek 3.12.



Rys. 3.12. Schemat składu smarów plastycznych, PTFE – politetrafluoroetylen, FEP – fluorowany kopolimer etylenowo-propylenowy [17]

Składniki smaru tworzą jednolitą strukturę, która jest utrzymywana dzięki istnieniu sił przyciągania powierzchniowego, sił kapilarnych oraz zjawiska adsorpcji powierzchniowej między zagęszczaczem tworzącym usieciowaną strukturę przestrzenną i olejową fazą ciekłą [16]. Lepkość smarów plastycznych zależy nie tylko od wartości temperatury i ciśnienia, ale również od gradientu prędkości i od czasu ich odkształcania. Tym samym smary wykazują cechy charakterystyczne dla płynu nienewtonowskiego. Jednocześnie wykazują właściwości ciał stałych i cieczy, a mianowicie: ulegają odwracalnym odkształceniom pod wpływem małych naprężeń, a gdy przyłożone naprężenia ścinające przekroczą zakres płynności, zaczynają płynąć jak ciecz.

Faza ciekła jest najważniejszym składnikiem smaru plastycznego i stanowi ona od 70 do 90% jego całkowitej masy [16, 17, 54, 55]. To właśnie ona decyduje o właściwościach smarnych i ich zmianach w zależności od temperatury, oraz odporności na utlenianie i odparowywanie. Choć smary plastyczne mają własności strukturalno-mechaniczne odróżniające je od olejów smarowych, spełniają podobną rolę. Smary plastyczne jak każdy środek smarowy ma swoje zalety i wady. Niżej wymienione zostały właściwości smarów plastycznych, które można uznać za ich przewagę nad olejami smarowymi [16, 17]:

- mniejsza płynność po przyłożeniu pewnej siły; stąd utrzymują się lepiej na niepoziomych powierzchniach tarcia, nie wyciekają pod wpływem działania siły ciężkości i odśrodkowej oraz pod wpływem ciśnienia,
- lepsza charakterystyka lepkościowo-temperaturowa,
- większa odporność na wodę i korozję,
- lepsze przyleganie do powierzchni tarcia oraz tworzenie grubszych warstw granicznych (od 1,2 do 3,5 razy grubsze niż może tworzyć olej bazowy),
- niższe opory tarcia,
- szerszy zakres stosowania, zwłaszcza przy działaniu zmiennych prędkości,

- lepsze uszczelnienie węzłów tarcia przed wilgocią, agresywnymi gazami i zanieczyszczeniami mechanicznymi.

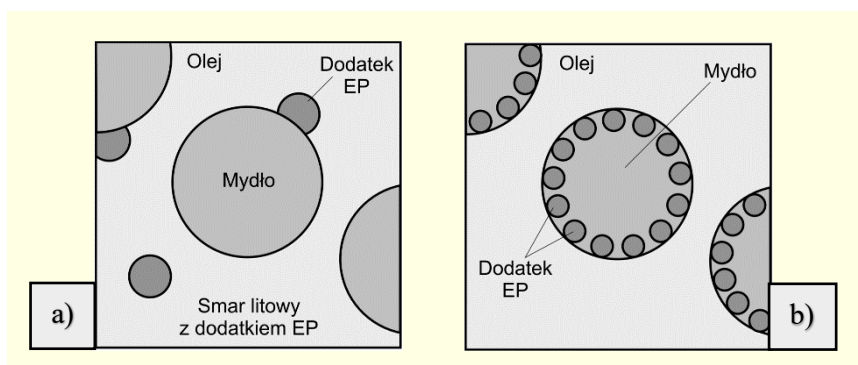
W tym porównaniu do wad smarów plastycznych można zaliczyć:

- gorsze odprowadzenie ciepła z węzła tarcia,
- niższą stabilność chemiczną,
- trudniejszy proces smarowania.

Drugim podstawowym składnikiem smaru plastycznego jest zagęszczacz (mydła), który najczęściej wytwarzany jest z kwasów tłuszczowych i zasad, według reakcji:



W zależności od rodzaju wodorotlenku metalu stosowanego w reakcji chemicznej otrzymuje się sole metaliczne kwasów tłuszczowych, a mianowicie: mydła litowe, glinowe, wapniowe i sodowe – te ostatnie stosowane są w środowisku bezwodnym. Obecnie ponad 65% wszystkich produkowanych smarów plastycznych stanowią smary litowe, głównie kompleksowe, w których jako zagęszczacze stosowane są mydła litowe kwasu 12-hydroksystearynowego i kwasów dikarboksyłowych. Kompleksowe smary ze względu na kompleksowy zagęszczacz mają wysoką temperaturę kroplenia, a mianowicie około 260 °C zamiast 190 °C, jak w przypadku zwykłych smarów litowych. Ta cecha umożliwia stosowanie ich w podwyższonych temperaturach, z jednoczesnym zachowaniem korzystnych właściwości zwykłych smarów. Oprócz wyżej wymienionych zalet wprowadzenie dodatku przeciwzatarciowego (EP, j. ang.: extreme pressure) do cząsteczki mydła, w sposób zasadniczy poprawia odporność smaru na duże naciski. Na rysunku 3.13 przedstawiono porównanie struktury konwencjonalnego i kompleksowego smaru litowego.



Rys. 3.13. Porównanie struktury konwencjonalnego smaru litowego ze strukturą smaru kompleksowego, a) – normalny smar litowy, b) – smar litowy kompleksowy z dodatkiem EP [16]

Rodzaj zastosowanego zagęszczacza w smarze plastycznym ma wpływ na niektóre właściwości eksploatacyjne takie jak: stabilność mechaniczna, odporność termiczna, tekstura i właściwości reologiczne [56]. W publikowanych badaniach autor stwierdza, że substancja zagęszczająca (stearynian wapnia) skutecznie poprawia właściwości przeciwzuzyciowe, a zagęszczacze krzemionkowe istotnie polepszają właściwości przeciwzatarciowe [57].

Jedną z najstarszych i powszechnie stosowanym podziałem smarów plastycznych jest klasyfikacja oparta na rodzaju zastosowanego zagęszczacza. Według wyżej wymienionej klasyfikacji wyróżnia się smary [16]:

- mydlane z mydłami prostymi i kompleksowymi (przykładowo: smar zagęszczony stearynianem litu),
- zawierające zagęszczacze mieszane (przykładowo: smar zagęszczony mydłem litowo-wapniowym),

- węglowodorowe (przykładowo: smar zagęszczony parafiną),
- z zagęszczaczami nieorganicznymi (przykładowo: smar zagęszczony bentonitem),
- z zagęszczaczami polimerowymi (przykładowo: smar zagęszczony poliuretanem).

Zawartość zagęszczacza w smarze zależy od rodzaju zagęszczacza oraz konsystencji smaru i wynosi od 2% do 30% jego całkowitego składu [16, 54, 55].

Drugim kryterium, które jest używane do podziału smarów plastycznych to konsystencja. Jest to ważna cecha eksploatacyjna, od której zależy odporność smaru na deformację. Międzynarodowe stowarzyszenie National Lubricating Greas Institute (NLGI) opracowało podział smarów plastycznych w zależności od ich konsystencji, określonej liczbowo jako zakresy ich penetracji po ugniataniu. Ten podział jest powszechnie stosowany i został przedstawiony w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Klasyfikacja smarów plastycznych według ich konsystencji przez NLGI [16]

Klasa konsystencji NLGI (DIN 51 818)	Penetracja wg PN/C-96-04095 (0,1mm)	Konsystencja	Podstawowe zastosowania
000	440 do 480	płynna	Przekładnie mechaniczne, układy centralnego smarowania
00	395 do 435	półpłynna	
0	350 do 390	półpłynna	
1	305 do 345	bardzo miękka	Łożyska toczne i ślizgowe układy centralnego smarowania
2	260 do 300	miękka	
3	215 do 255	średnia	Łożyska toczne i ślizgowe
4	170 do 210	gęsta	Inne mechanizmy. Najczęściej jako smar do uszczelnień labiryntowych i armatury
5	125 do 165	bardzo gęsta	
6	od 80 do 120 (penetr. w stanie spoczynku)	twarda	

W tabeli przedstawionej wyżej podano dodatkowo podstawowe zastosowania smarów plastycznych. Z tego względu, że w praktyce nie jest możliwe jednoczesne spełnienie wszystkich wymagań stawianych smarom plastycznym (niekiedy wymagania są wzajemnie przeciwstawne), to istnieje wiele gatunków smarów o zróżnicowanych właściwościach do różnych zastosowań. W zależności od ich przeznaczenia, które w zasadzie jest trzecim kryterium podziału smarów plastycznych spotykanych w literaturze, można je podzielić na następujące grupy [16]:

- smary przeciwcierne, zmniejszające współczynnik tarcia,
- smary konserwacyjne służące do przeciwdziałania korozji,
- smary cierne zwiększające współczynnik tarcia,
- smary przeciwcierno-konserwacyjne,
- smary uszczelniające,
- smary do specjalnych zastosowań.

Zawartość dodatków uszlachetniających, które zazwyczaj są trzecim składnikiem smaru plastycznego, wynosi od 0,5% do 5% [16]. Niektórzy autorzy podają nieco większy ich udział nawet do 10% [56]. Głównym celem wprowadzenia tych dodatków do smarów jest zmniejszenie tarcia i zużycia współpracujących powierzchni węzła ślizgowego oraz zapobieganie rozkładowi środka smarnego i korozji powierzchni.

Prostszym i jednocześnie skutecznym sposobem na poprawę właściwości smarnych jest wprowadzenie do składu smarów napełniacza. W literaturze tribologicznej, pojęcie napełniacz definiuje się w różny sposób. Jedną z najczęściej spotykanych definicji brzmi następująco: dowolna substancja o zróżnicowanym stężeniu, nierozpuszczalna w plastycznej osnowie i nie zaburzająca struktury

koloidalnej smaru plastycznego [58-60]. Najczęściej takimi napelniaaczami są smary stałe, a mianowicie: dwusiarczek molibdenu, grafit, politetrafluoroetylen (PTFE) i proszki niektórych metali.

W nielicznych publikacjach można znaleźć przykłady zastosowań nanomateriałów węglowych poprawiających właściwości tribologiczne środków smarowych takich jak fulereny, grafen, CNTs i inne nanostruktury pochodzenia węglowego. Z opublikowanych badań wynika, że fulereny zdyspergowane w oleju mineralnym zmniejszają współczynnik tarcia w stosunku do czystego oleju [61]. Warto zauważyć, że przy większej zawartości fulerenów w oleju, uzyskiwano mniejszy współczynnik tarcia. Prace badawcze wskazują, że wysoka odporność termiczna (do 550 °C) i chemiczna grafitu może poprawić właściwości tribologiczne smarów pracujących w warunkach ekstremalnie wysokich temperatur [62]. Badania przeprowadzone z „nanocebulkami” węglowymi (zaliczane do grupy fulerenów) zdyspergowanymi w oleju syntetycznym wykazały poprawę właściwości tribologicznych bardziej niż grafit [63]. Zainteresowanie zastosowaniem nanomateriałów węglowych w zakresie wprowadzenia ich do produktów naftowych jest jednak stosunkowo niewielkie, pomimo że te nanomateriały w węglowodorowych olejach bazowych tworzą układy koloidalne, co jest jedną z ich głównych cech ukierunkowujących na poprawę właściwości tribologicznych środków smarnych [62, 64]. Kluczowym zagadnieniem dla kwestii otrzymania produktów naftowych zawierających nanomateriały węglowe (zwłaszcza CNTs), jest problem tworzenia trwałych dyspersji w środowisku węglowodorów [31, 65].

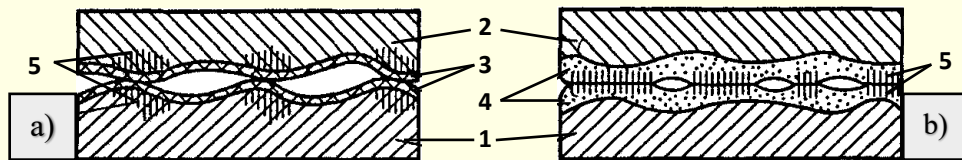
Zawiesiny nanomateriałów węglowych tworzone z olejami smarnymi możliwe są do uzyskania przy zastosowaniu różnych metod. Do powszechnie stosowanych zaliczyć można homogenizację ultradźwiękową, wykorzystanie mieszalników szybkoobrotowych i młynów kulowych, obróbkę plazmową czy chemiczną oraz napromieniowanie. Homogenizacja ultradźwiękowa jest najbardziej popularną metodą dyspergowania CNTs. Dostępne w literaturze wyniki badań potwierdzają redukcję tarcia wskutek zastosowanych CNTs, ale tylko wtedy, gdy są dobrze zdyspergowane w oleju, co wskazuje na kluczową rolę poszukiwań nowych metod otrzymywania dyspersji nanomateriałów węglowych.

3.6. Zjawisko tarcia bezzużyciowego

W latach pięćdziesiątych zespół naukowców pod kierownictwem profesora Garkunowa odkrył zjawisko bezzużyciowości. Garkunow zauważył, że elementy kinematyczne węzłów kompresorów chłodniczych zużywają się w niezwykle niskim stopniu. Przy badaniu stanu technicznego powierzchni elementów trących zaobserwował na nich warstewkę miedzi grubości $1\div 2\mu\text{m}$. Analiza natury zjawiska wykazała, że freon krążąc pomiędzy wymiennikiem ciepła a trącymi się powierzchniami w kompresorze, przenosi selektywnie jony miedzi z przewodów kompresora na robocze powierzchnie par kinematycznych. Jony miedzi na skutek naładowania elektrostatycznego wkomponowują się w elementy współpracujące.

Później Garkunow wraz z Kragielskim uzyskali podobną warstwę niskotarciową dla pary trącej stal – brąz (stopy miedzi) smarowanej gliceryną [66]. Ochronna warstewka miedziana powstaje w takim układzie materiałowym dzięki elektrochemicznemu oddziaływaniu gliceryny oraz jej właściwościom redukcyjnym w stosunku do tlenków miedzi [67].

Warstewka miedzi w styku tarciovym ma szczególne właściwości, które w niektórych przypadkach 10-krotnie zmniejszają siłę tarcia, a intensywność zużycia może się zmniejszyć nawet 1000 razy [68, 69]. W trakcie tarcia na powierzchniach takich elementów trących może zachodzić deformacja, co prowadzi do plastyfikacji mniej wytrzymałej warstwy wierzchniej i sprzyja powstawaniu dodatniego gradientu właściwości mechanicznych w strefie tarcia, dzięki czemu odkształcenie plastyczne materiału podstawowego tych elementów się zmniejsza (rysunek 3.14).

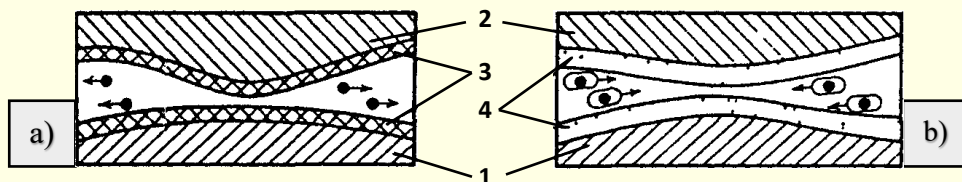


Rys. 3.14. Schemat propagacji odkształcenia w strefach kontaktu przy tarcii granicznym (a) i selektywnemu przenoszeniu (b): 1 - stal; 2 - brąz; 3 - warstwy tlenków; 4 - warstwy serwolitne; 5 - odkształcenia [67]

Zjawisko tarcia bezzużyciowego, znanego również jako zjawisko Gakunowa (od nazwiska jednego z odkrywców), polega na wykorzystaniu zasad, dzięki którym maleją siły tarcia i intensywność zużywania trących elementów.

Proces samorzutnego regenerowania zużytych powierzchni w wyniku wbudowywania cząsteczek pochodzących z innych miejsc układu jest nazywany zjawiskiem selektywnego przenoszenia. To zjawisko polega na wykorzystaniu ładunków elektrostatycznych, do transportu cząstek wyrwanych z powierzchni. Ładunki elektrostatyczne powstają na skutek tarcia i przemieszczają się między powierzchniami trącymi w oleju smarującym.

Produktami zużycia przy tarcii w warunkach granicznego smarowania są głównie tlenki, które nie mają ładunków elektrycznych. Są one swobodnie unoszone ze strefy tarcia i przemieszczają się pomiędzy stykającymi się powierzchniami, wykazując na nich działanie ściernie. Na powierzchniach tarcia jest warstwa serwolitna, powstała z miedzi i innych metali o strukturze porowatej i bardzo aktywnej. Dlatego związki powierzchniowo czynne ze środka smarowego adsorbują się na niej, tworząc okrycie. Takie cząstki posiadając ładunek elektrostatyczny, pod jego wpływem koncentrują się w szczelinie (rysunek 3.15). Oprócz tego, przy selektywnym przenoszeniu, cząstki mogą przenosić się z jednej powierzchni tarcia na inną, nie powodując uszkodzenia tych powierzchni.



Rys. 3.15. Schemat ruchu cząstek zużycia w strefie kontaktu przy tarcii granicznym (a) i selektywnym przenoszeniu (b): 1 - stal; 2 - brąz; 3 - warstwy tlenków; 4 - warstwy serwolitne [67]

Ukierunkowany przepływ jonów do miejsc skąd zostały wyrwane cząstki powierzchni roboczej, odbudowuje w znacznym stopniu uszkodzone elementy powierzchni trących.

Stwierdzono, że zjawisko selektywnego przenoszenia może zachodzić w różnych związkach materiałowych, między którymi nie występuje tarcie płynne:

- stal lub żeliwo – stop miedzi,
- stal lub żeliwo – stal lub żeliwo,
- inne materiały.

W układach, w których żaden ze współpracujących tarciowo elementów nie zawiera miedzi, musi zostać ona dostarczona w inny sposób, na przykład w środku smarowym.

Tworzenie warstwy ochronnej należy do nowej klasy zjawisk samoorganizacji materii, polegających na obniżaniu entropii układu przez samoczynną przebudowę systemu.

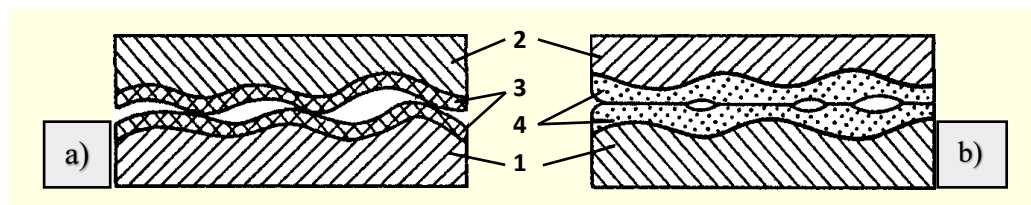
W zjawisku selektywnego przenoszenia bardzo dużą rolę odgrywiają procesy elektrochemiczne, pod wpływem których zachodzi odkładanie się jonów i cząstek miedzi na powierzchni stali.

Metalowa, miedziana warstwa wytworzona w procesie tarcia nazywa się serwolitną (od łacińskiego słowa: servo-witte - ratować życie) i ma taką strukturę, w której ponad 10% węzłów sieci nie jest zajęte przez atomy. Dzięki temu można ją traktować jako quasi-ciecz, która występuje tylko

podczas tarcia. Tarcie nie może zniszczyć tej warstwy, ono ją tworzy. Mechanizm tworzenia warstw miedzi nie został dotychczas w pełni wyjaśniony. Istnieją różne modele tego procesu. W niniejszej pracy doktorskiej przyjęto model opisujący wystąpienie selektywnego przenoszenia, przedstawiony przez Polakowa [69]. Jego zdaniem proces tarcia lokalizuje się w cienkiej warstewce metalicznej, zdolnej do dyssypacji energii i materii. Polakow przedstawia dyssypację jako proces wzajemnej adsorpcji. Najbardziej aktywne atomy na powierzchni wchodzi w reakcje z cząsteczkami aktywnego środowiska, tworząc związki kompleksowe. W zależności od ich budowy molekularnej mogą one układać się warstwowo, tworząc w ten sposób płaszczyzny poślizgu. W obszarach mniej obciążonych uwalniane są jony metalu, które dzięki zjawisku elektroforezy mogą ponownie wbudowywać się w warstewkę. Zdaniem Polakowa, selektywna zdolność ligandów zawartych w substancji smarującej do tworzenia wiązań z atomami na powierzchni tarcia odgrywa zasadniczą rolę w równowadze procesu tarcia i stwarza konieczność starannego doboru środka smarowego do materiałów pary trącej. Związki kompleksowe, które tworzą się na powierzchni metalu, powinny także chronić go przed utlenieniem.

Zapewnienie długiego okresu bezzużyciowej pracy węzła tarcia sprowadza się zatem do stworzenia takich warunków, aby między trącymi się powierzchniami wytworzyła się niskozużyciowa warstewka metaliczna (najczęściej miedziana), oddzielająca jedną powierzchnię od drugiej, tj. powstaje wówczas beztlenowa para tarcia miedź – miedź.

Przy tarcu z granicznym smarowaniem i tarcu bez środka smarnego powierzchnie tarcia zawsze pokryte są warstwą tlenków (rysunek 3.16), które zapobiegają bezpośredniemu kontaktowi powierzchni trących i ich zatarciu w przypadku zniszczenia warstwy smarującej. Jednak warstwy tlenków są kruche, niezdolne do deformacji. Dlatego w procesie tarcia są niszczone w pierwszej kolejności, w wyniku czego ich ochronne działanie słabnie. W trybie selektywnego przenoszenia tarcie odbywa się bez utlenienia powierzchni i dlatego nie powstają warstwy tlenków. Powierzchnię od utleniania chronią gęste warstwy pozytywnie naładowanych, zadsorbowanych środków powierzchniowo-czynnych, które powstają w procesie tarcia i zapobiegają dopływowi tlenu do warstwy serwowitnej.



Rys. 3.16. Tworzone na powierzchni styku trących elementów przy tarcu granicznym (a) i selektywnym przenoszeniu (b): 1 - stal; 2 - brąz; 3 - warstwy tlenków; 4 - warstwy serwowitne [67]

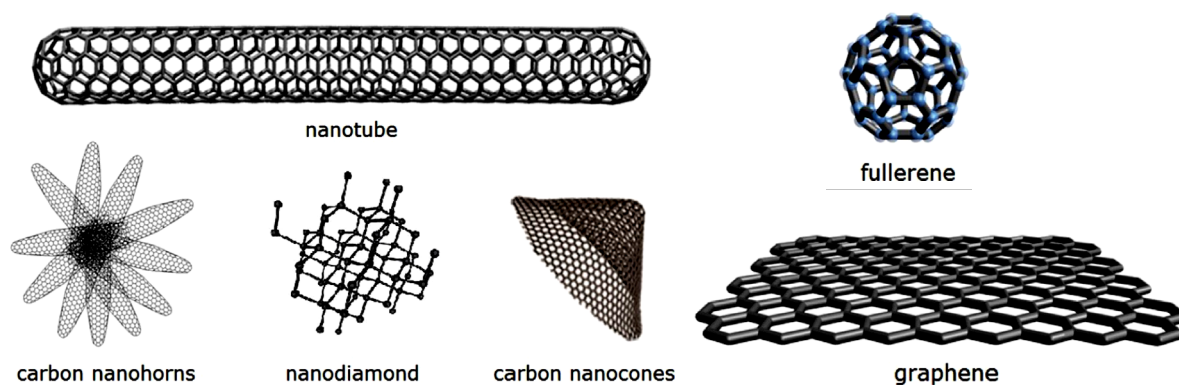
4. Nanomateriały węglowe

4.1. Odmiany alotropowe węgla

Węgiel należy do jednych z najważniejszych pierwiastków występujących na naszej planecie. Choć jego ilość w skorupie ziemskiej nie przekracza 0,13%, to stanowi on podstawowy element budulcowy milionów związków chemicznych organicznych, w tym także takich na których opiera się budowa organizmów żywych [70].

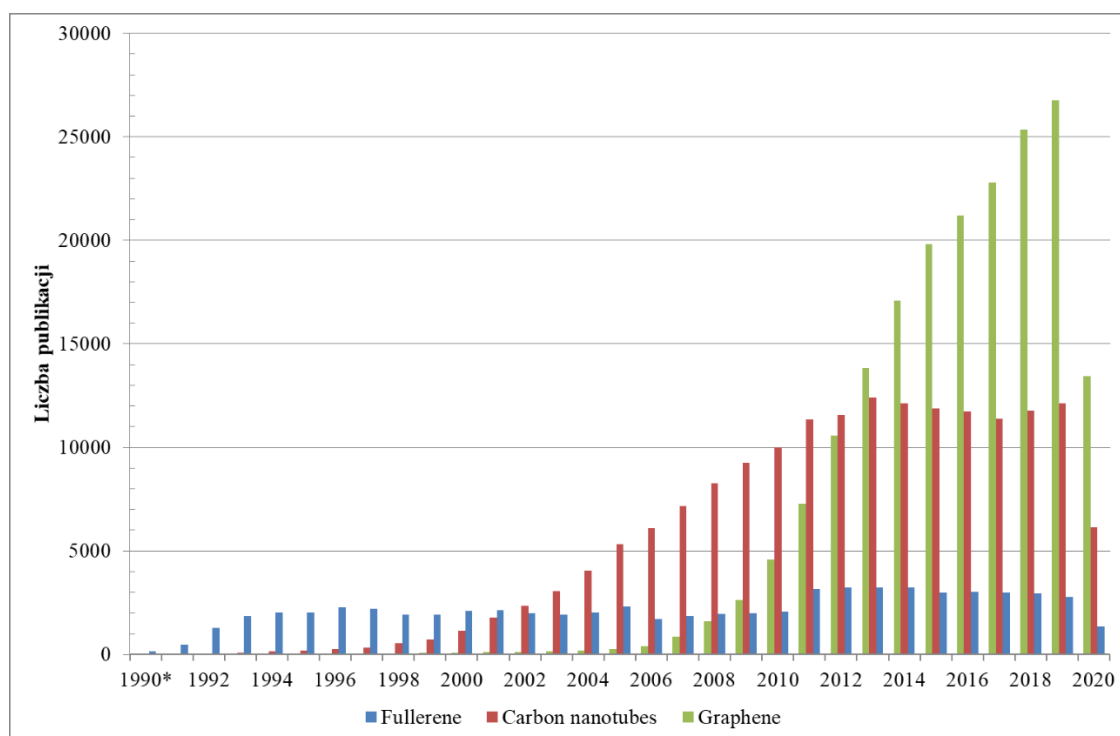
Węgiel to z jednej strony, w powszechnym rozumieniu, podstawowe paliwo kopalne (obok gazu ziemnego i ropy naftowej), istotne ze względu na ciepło pozyskane w wyniku jego spalania jak również pośrednio energię elektryczną. W Polsce znajdują się znaczne pokłady węgla kamiennego i brunatnego, to na nich opiera się w głównej mierze gospodarka energetyczna kraju. Obecnie prowadzona polityka proekologiczna skłania do odchodzenia od węgla jako paliwa energetycznego na korzyść innych źródeł, w tym źródeł odnawialnych, lub wprowadzania procesów bardziej ekologicznych (CCT-Clean Coal Technology), m.in. zgazowania węgla. Jeszcze w połowie ubiegłego wieku, węgiel stanowił także istotny surowiec dla przemysłu chemicznego, jednak został on szybko wyparty przez gaz ziemny i ropę naftową. Obecnie tylko nieliczne kraje, jak na przykład RPA stosują go jako surowiec chemiczny (technologie SASOL) [71].

Z drugiej strony węgiel to pierwiastek, indywidualnie chemicznie zdolne do tworzenia wiązań różnego rodzaju z innymi atomami, najczęściej wodoru, tlenu, azotu, siarki. Ponadto, orbitale węglowe mają zdolność do hybrydyzacji w konfiguracjach sp , sp^2 i sp^3 co przekłada się na istnienie szeregu form alotropowych tego pierwiastka. Naturalnie występujące (diament, amorficzny węgiel i grafit), oraz otrzymywane w procesach syntetycznych (grafen, CNTs, fulereny, nanodiamenty, inne) [72, 73]. Te ostatnie przytoczono na rysunku 4.1.



Rys. 4.1. Syntetyczne odmiany alotropowe nanowęgla [73]

Zainteresowanie strukturami nanowęglowymi wzrasta nieprzerwanie wraz z odkryciami kolejnych materiałów, w tym: fulerenów (1985), CNTs (1991) i grafenu (2004). O popularności nanomateriałów świadczy wykres przedstawiony na rysunku 4.2, ilustrujący liczbę publikacji naukowych na ich temat, przygotowany w oparciu o dane z bazy SciFinder.



Rys. 4.2. Liczba publikacji mających w tytule/abstrakcie słowo: *fullerene*, *carbon nanotubes* i *graphene* w latach 1985-2020; * - do roku 1990 włącznie (źródło SciFinder 20.05.2020)

4.2. Właściwości nanomateriałów węglowych

Właściwości nanomateriałów węglowych sprawiają, że są one powszechnie stosowane w wielu obszarach naukowych jak i gałęziach przemysłu. Wybrane przykłady to: inżynieria materiałowa [74], produkcja i magazynowanie energii [75], ochrona środowiska [76, 77], biologia [78, 79] i medycyna [80-82].

W tabeli 4.1 przedstawiono wybrane właściwości głównych struktur nanowęglowych.

Tabela 4.1. Wybrane właściwości nanomateriałów węglowych [74]

Właściwości	Grafit	Diament	Fulereny	Nanorurki
Ciężar właściwy [g/cm ³]	1,9 – 2,3	3,5	1,7	0,8 – 1,8
Rezystywność [S/cm]	4000 (w płaszczyźnie) 3,3 (w osi)	10 ⁻² – 10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	10 ² – 10 ⁶
Ruchliwość elektronów [cm ² /V s]	2,0 x 10 ⁴	1800	0,5 x 10 ⁻⁶	10 ⁴ – 10 ⁵
Przewodność cieplna [W/m K]	298 (w płaszczyźnie) 2,2 (w osi)	900 – 2320	0,4	2000 – 6000
Współczynnik rozszerzalności cieplnej [1/K]	-1 x 10 ⁻⁶ (w płaszczyźnie) 2,9 x 10 ⁻⁵ (w osi)	(1 – 3) x 10 ⁻⁶	6,2 x 10 ⁻⁵	brak
Stabilność termiczna [°C]	450 – 650	< 600	~600	>600

Ze względu na właściwości mechaniczne CNTs, w tym wysoką wytrzymałość na rozciąganie, są one dodawane do polimerów i innych materiałów w celu otrzymania materiałów konstrukcyjnych i kompozytowych o zaawansowanych właściwościach [83-85]. Nanorurki węglowe umożliwiają otrzymanie materiałów nie tylko bardzo wytrzymałych, ale też stosunkowo lekkich, dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie w produkcji łopatek turbin wiatrowych [86] i łopatek silników morskich [87], w przemyśle motoryzacyjnym [88], w lotnictwie [89], w elektronice [90], w medycynie [81] czy

w budownictwie [82]. Fulereny i ich pochodne znajdują zastosowania m.in. w medycynie [91], do transportu leków i genów [92] lub w kosmetykach [93, 94]. Grafen może być także stosowany w elektronice, w sensorach biochemicznych, w ogniwach słonecznych i innych [95]. Nanomateriały węglowe mają również wiele potencjalnych zastosowań w obszarach ochrony środowiska i w rolnictwie [96].

4.3. Metody otrzymywania i właściwości CNTs

CNTs zajmują szczególne miejsce wśród nanomateriałów węglowych. Szacuje się, że rynek CNTs wzrósł z 4,55 mld USD w 2018 r. do 9,84 mld USD w 2023 r., czyli o około 116,70%. Czołowi producenci nanomateriałów węglowych to m. in. Arkema S.A. (Francja), Nanocyl (Belgia), FutureCarbon GmbH (Niemcy), Aray International Group LTD (Chiny), Carbon Solutions Inc. (USA), Cheap Tubes Inc. (USA), CNT Co., Ltd. (Korea), Ocsial Llc (USA), Nano-C Inc. (USA), Cnano Technology Ltd (USA), Showa Denko K.K. (Japonia). Rosnące zapotrzebowanie na te materiały wynika z ich specyficznych właściwości (m.in. mechanicznych, elektrycznych), a tym samym wcześniej wspomnianych możliwości zastosowania w nowych, zaawansowanych materiałach w elektronice (półprzewodniki, kondensatory, akumulatory), w kompozytach polimerowych, w budownictwie, w motoryzacji, lotnictwie czy w medycynie. Właściwości mechaniczne CNTs (sztywność, wytrzymałości na rozciąganie) w porównaniu z innymi materiałami włóknistymi czynią z nich odpowiedni nanomateriał do tych zastosowań. Szacuje się, że rozwój rynku CNTs wynika z stopniowo malejących kosztów ich produkcji (głównie metodą CVD), związanych z ulepszaniem technologii, powiększaniem skali czy komercjalizacją. Istotna dla rynku jest także dostępność zamienników, takich jak np. nanorurki z węgla krzemu (SiCNT) [97].

W tabeli 4.2 podano najważniejsze informacje odnośnie metod pozyskiwania CNTs.

Tabela 4.2. Metody otrzymywania CNTs [98-100]

Metoda	Metoda elektrołukowa (ang.: Arc discharge method)	Impulsowe osadzanie laserowe (ang.: Pulse Laser Deposition – PLD)	Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang.: Chemical Vapour Deposition–CVD)
Opis procesu	Łuk elektryczny powstaje pomiędzy dwiema elektrodami grafitowymi wysokiej czystości. Odparowane atomy węgla z anody osadzają się na katodzie.	Metoda polega na odparowaniu przez laser tarczy grafitowej zawierającej katalizator, np. Ni lub Co w obecności gazu inertnego. Depozyt węglowy osadza się na chłodzonym wodą kolektorze.	Metoda polega na pirolizie węglowodorów i osadzeniu się depozytu węgla w postaci nanorurek. Proces może być prowadzony jako katalityczny, w obecności metali Fe, Co, Ni i inne.
Warunki procesu	Atmosfera argonu lub helu, natężenie prądu około 50 Amper.	Atmosfera argonu lub helu, wysokie ciśnienie, temp. powyżej 1200 °C (3000 - 4000°C).	Atmosfera inertna (azot) ciśnienie atmosferyczne, temp. 600 - 900 °C (600-1200°C).
Wydajność	32–91%	do 70%	do 100%
Otrzymane SWCNT	Krótkie nanorurki o średnicy 0,6–1,4 nm	Długie nanorurki o średnicy 1–2 nm	Długie nanorurki o średnicy 0,6–4 nm
Otrzymane MWCNT	Krótkie nanorurki o średnicy 1–3 nm	Możliwe do otrzymania, ale nie opłacalne.	Długie nanorurki o średnicy 10–240 nm
Źródło węgla	Grafit	Grafit	Lekkie węglowodory
Koszt	Wysoki	Wysoki	Niski

Wytwarzanie CNTs przy użyciu metody elektrołukowej czy laserowej wymaga wysokiej temperatury (3000 - 4000°C), a tym samym wysokich nakładów energii i kosztów. Są to główne przeszkody na drodze do zwiększonej produkcji tą metodą. Tym samym znacznie częściej stosowana jest metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD), która odbywa się w temperaturze wynoszącej 600 – 1200°C. Względny ekonomiczny, to nie jedyne zalety tej metody. Zaletą techniki CVD jest także lepsza kontrola parametrów procesu. Możliwość zastosowania różnego rodzaju podłoży zawierających dodatkowo pierwiastki Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Rh, Gd, La, Y, In, Sn oraz ich związki (katalityczno-chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang.: Catalytic Chemical Vapour Deposition – CCVD) [101, 102] pozwala na otrzymanie różnorodnych form materiału węglowego. Nanorurki węglowe mogą kondensować jako tzw. las (prostopadle do podłoża), jako splecione pakiety, bądź tworzyć cienki lub gruby film na podłożu, co zależy od odmiany metody CVD, typu substratu i parametrów procesu [102].

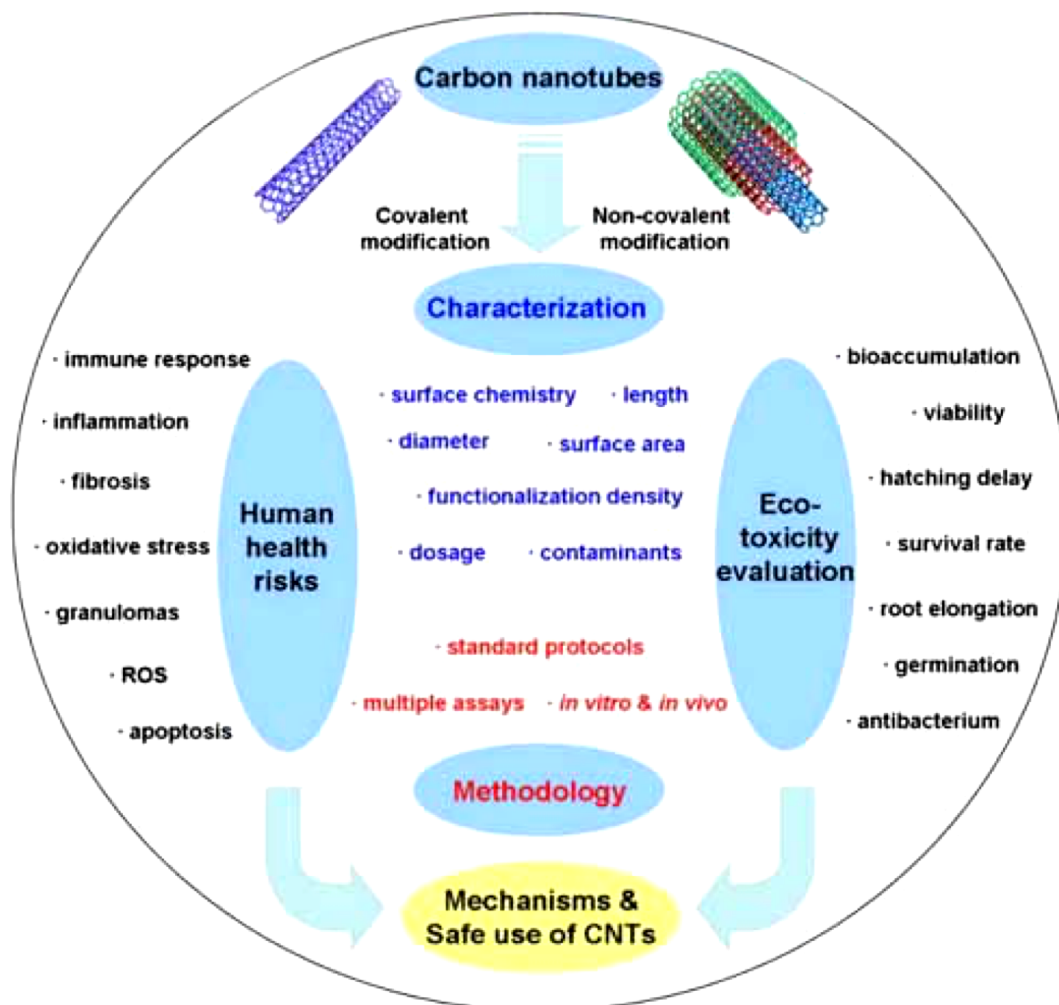
Podstawowy podział nanorurek dzieli je na nanorurki węglowe jednościenne (ang.: Single-Walled Carbon Nanotubes – SWCNTs) oraz nanorurki wielościenne (ang.: Multi-Walled Carbon Nanotubes – MWCNTs). Pierwsze zbudowane są ze zwiniętej pojedynczej warstwy grafenu, drugie natomiast z wielu współosiowo ułożonych arkuszy grafenu. Szczególną odmianą nanorurek wielościenne są nanorurki dwuścienne (ang.: Double-Walled Carbon Nanotubes – DWCNTs), które zbudowane są z dwóch koncentrycznych cylindrów węglowych. Z różnic w budowie wynikają ich odmienne właściwości, które zestawiono w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Wybrane właściwości CNTs [96, 103]

Właściwości	SWCNTs	MWCNTs
Ciężar właściwy [g/cm ³]	0,8	1,8
Moduł sprężystości [TPa]	~1	~0,3 – 1
Wytrzymałość [GPa]	50 – 500	10 – 60
Rezystywność [μΩ cm]	5 – 50	5 – 50
Przewodność cieplna [W/m K]	3000	3000
Stabilność termiczna [°C]	>700 (w powietrzu) 2800 (w próżni)	>700 (w powietrzu) 2800 (w próżni)
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	~400 – 900	~200 – 400
Średnica [nm]	0,5 – 5	8 – 100

4.4. Zagrożenia związane z obecnością CNTs

Choć nanorurki węglowe zdają się nie tracić zainteresowania i znajdują coraz to nowsze zastosowania, to głównie ze względu na ich rozmiary oraz modyfikacje mogą stanowić zagrożenie dla ekosystemu i człowieka (Rysunek 4.3) [104]. Z tego względu, obok badań nad potencjalnymi aplikacjami CNT, trwają jednocześnie testy ich oddziaływania na organizmy żywe, m.in. pod kątem ich stężenia, sposobu narażenia czy czasu kontaktu. Badania prowadzone są w sposób in vitro jak i in vivo. Niestety ze względu na różnice w metodologii prowadzonych badań, ich wyniki są często zróżnicowane [105, 106]. Podobnie sytuacja występuje odnośnie badań nad ekotoksycznością nanorurek i ich wpływem na środowisko [107-109].

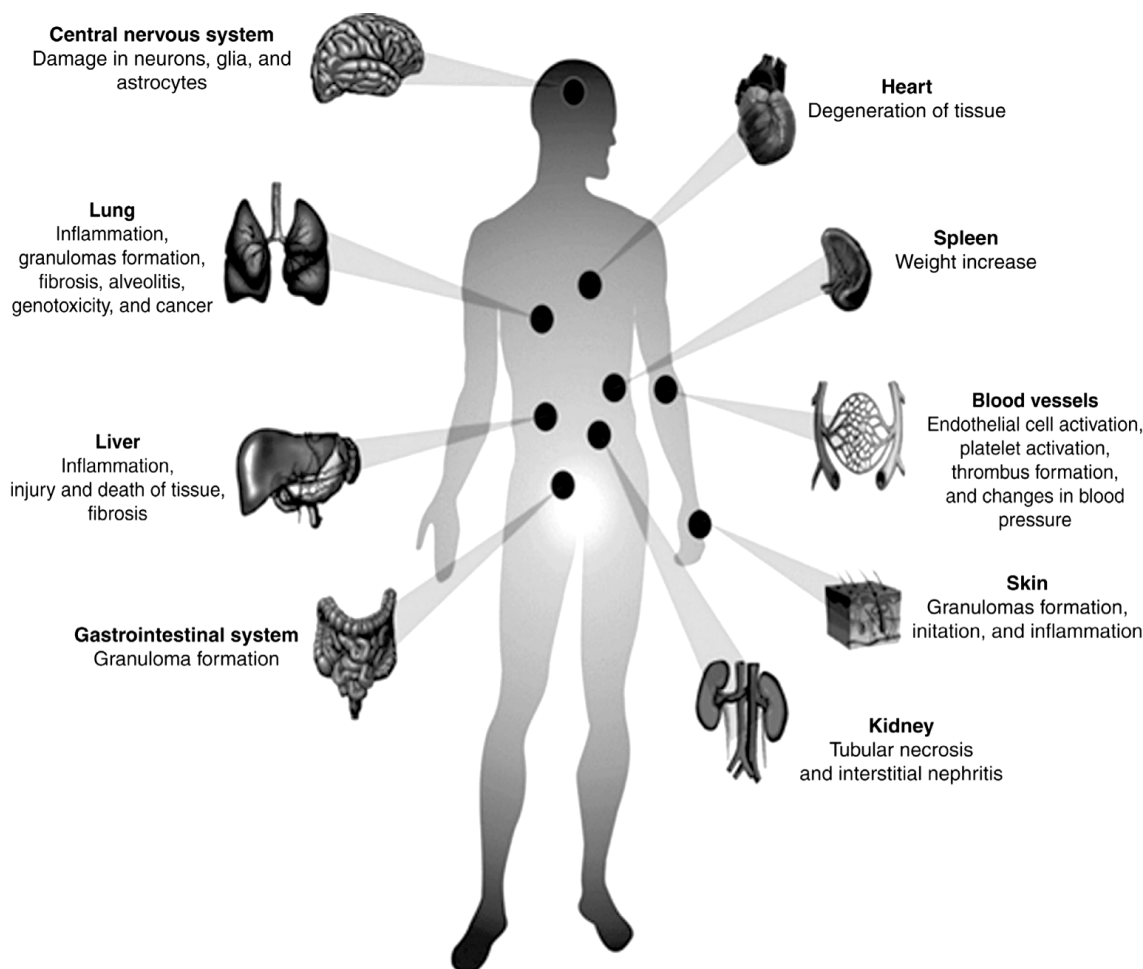


Rys. 4.3. Ogólny schemat wpływu CNTs na zdrowie człowieka i ekotoksyczność [104]

4.4.1. Wpływ CNTs na organizm człowieka

Trwają nieprzerwane spekulacje odnośnie szkodliwości i ewentualnych chorób jakie CNTs mogą wywołać w różnych narządach i układach ludzkiego ciała (Rysunek 4.4) [110]. Na obecną chwilę wydaje się, że brak jest bezprecedensowego potwierdzenia toksyczności wynikającej z narażenia na CNTs u ludzi, a jedynie stwierdzono, w wyniku wielu badań toksykologicznych na zwierzętach, a także badań *in vitro* dotyczących ekspozycji na CNT, że mogą one wywołać szereg spójnych lub przejściowych patogennych odpowiedzi i stanów. Należy także zauważyć, że w żadnym wypadku nie powinno się wyników badań nad konkretnymi próbkami ekstrapolować jakościowo lub ilościowo na wszystkie typy CNTs [111].

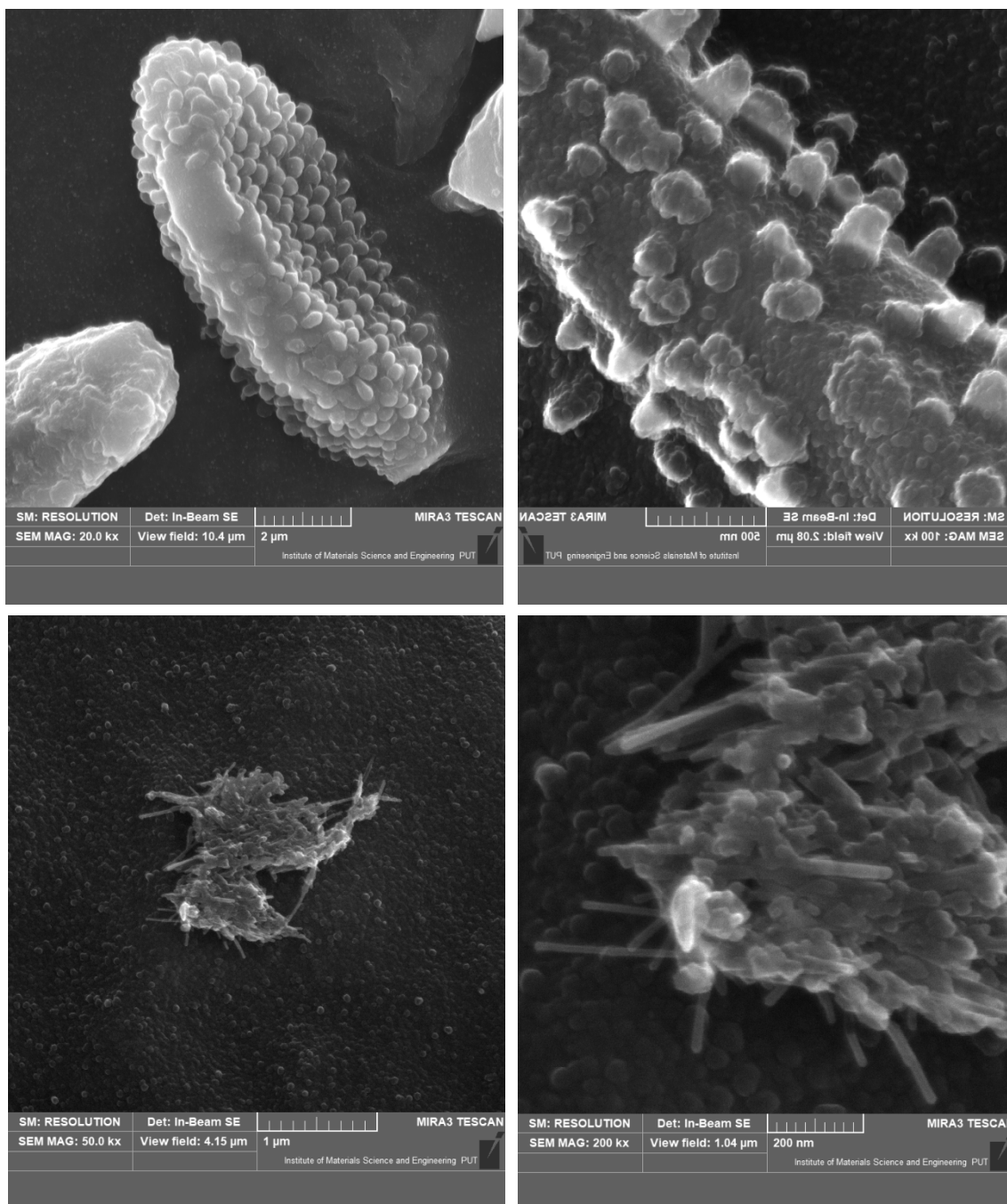
Jednym z częściej opisywanych aspektów jest możliwość szkodliwego oddziaływania CNTs na układ oddechowy człowieka, gdyż jest to najczęściej rozważana droga ekspozycji w warunkach zawodowych, obok wnikania przez układ pokarmowy czy przez skórę [109]. Upatruje się tu podobieństwo struktury a tym samym możliwych oddziaływań i efektów jak w przypadku azbestu. Pomimo wspomnianych różnic w metodologii badań, spośród których najczęściej wymienia się dokładną charakterystykę nanorurek, czas i sposób ekspozycji oraz różnica w stosowanych dawkach, prowadzone badania jednoznacznie potwierdzają szkodliwe działania CNTs i ich potencjalny wpływ na zapalenie płuc, zwłóknienie płuc oraz powstanie międzybłonna i nowotworów [105, 112-118].



Rys. 4.4. Główne narządy i układy potencjalnie narażone na oddziaływanie CNTs [109]

Właściwości fizykochemiczne MWCNTs z jednej strony zależą od parametrów procesu w którym są otrzymywane, z drugiej strony są związane z ich przeznaczeniem aplikacyjnym. Przekładają się one na ich własności toksykologiczne. Przykładowo, w badaniach prowadzonych przez zespół Rydman'a [119] obserwowano nasilone objawy zapalenia płuc i genotoksyczności u myszy po narażeniu inhalacyjnym na grubsze i sztywne, podobne do igieł MWCNTs w porównaniu z cieńszymi i spletanymi strukturami. Te same grubsze MWCNTs powodowały zwiększone uszkodzenia DNA w ludzkich komórkach nabłonkowych oskrzeli (BEAS-2B). Istotną okazała się także długość nanorurek. Badania prowadzone na myszach i szczurach wykazały, że CNTs o większych rozmiarach (0,5–15 μm) częściej powodują stany zapalne i zwłóknienia w komórkach oskrzeli i płucach, aniżeli krótkie (350–700 nm) [120, 121].

Należy zauważyć, że CNTs mogą powstawać w wielu procesach spalania jako proces uboczny. Dotyczy to spalin silników zasilanych paliwami gazowymi [31] ale również zwykłych kuchenek gazowych używanych w mieszkaniach. W ramach niniejszej pracy przeprowadzone zostały badania SEM próbek pobranych z filtra przenośnego oczyszczacza powietrza Blueair 200 Smoke Stop po półrocznym okresie eksploatacji w mieszkaniu, w którym regularnie wykorzystywana była kuchenka gazowa. Badanie powierzchni filtra ujawniło wiele struktur o prawdopodobnym pochodzeniu biologicznym, ale również struktury będące najprawdopodobniej CNTs. Charakterystyczne dla procesu spalania w tłokowym silniku spalinowym i zapewne w kuchence gazowej jest powstawanie krótkich CNTs, wynika to z krótkiego procesu wzrostu struktur przerywanego przez przepływ produktów spalania i opuszczenie strefy płomienia.



Rys. 4.5. Struktury biologiczne zaobserwowane na powierzchni filtra (na górze) oraz – prawdopodobnie – CNTs powstałe w procesie spalania gazu w kuchence gazowej używanej w mieszkaniu (na dole)

Istotną cechą nanorurek jest zdolność do ich aglomeracji w środowisku wodnym lub w rozpuszczalniku, co może być poważną przeszkodą w ich dalszych aplikacjach. Aby temu zapobiec lub ograniczyć, nanorurki węglowe można poddać procesowi modyfikacji – tzw. funkcjonalizacji powierzchniowej. Niestety grupy funkcyjne, choć poprawiają dyspergowanie CNT, to mogą one wchodzić w reakcje z komórkami czy innymi układami biologicznymi, podwyższając tym samym ich toksyczność. Dzieje się tak na przykład, gdy powierzchnie nanorurek zmodyfikujemy wprowadzając grupy polieteroimidowe [122] lub karboksylowe $-COOH$ [123], których dodatek zwiększał stopień zwłóknienia komórek. Z drugiej jednak strony, opisane są badania, w których modyfikacja powierzchni Al_2O_3 przyczyniała się do obniżenia oddziaływania nanorurek na zwłóknienie komórek [124]. Badania dowiodły także, że nanocząstki w formie zdyspergowanej mogą być bardziej niebezpieczne niż aglomeraty, gdyż łatwiej im dotrzeć np. do odległych obszarów płuc i oskrzeli [113, 125, 126]. Poza

stopniem dyspersji CNT, istotną rolę odgrywa także ich stężenie i czas ekspozycji. Szereg badań prowadzonych jest w tym zakresie na myszach i szczurach laboratoryjnych, a następnie wyniki są ekstrapolowane przy pomocy odpowiednich modeli obliczeniowych na człowieka. Przykładowo, dawka dla ekspozycji *in vivo* na szczurach 2 mg/kg przeliczona została jako dawka narażenia zawodowego u człowieka 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ przez 8 h/dzień i przez okres 5 miesięcy w ciągu 45-letniego okresu pracy [121, 127, 128].

Przytoczone aspekty związane bezpośrednio z nanorurkami węglowymi, to nie jedyne zagrożenia związane z ich stosowaniem. Mało kto bowiem zwraca uwagę, na obecność śladowych ilości metali stosowanych jako katalizatory przy procesie produkcji CNT, takich jak np. Fe, Co, Ni. Badania przeprowadzone w tym zakresie, zarówno *in vivo* jak i *in vitro* na myszach wykazały prozapalne właściwości tych zanieczyszczeń na komórki pęcherzykowe [129–131].

Przedstawiona mnogość wybranych potencjalnych zagrożeń w obszarze tylko omawianego układu oddechowego sprawia, że jest to zagadnienie zarówno bardzo istotne ale też skomplikowane i wymaga dalszych badań i poświęceniu większej uwagi.

Poza układem oddechowym zdiagnozowano, że CNTs mogą odkładać się nie tylko w płucach, ale m.in. także w mózgu i wątrobie, w których ich nagromadzenie powoduje zapalenie i odkładanie amyloidu. Amyloid jest to szkodliwe białko powstające w organizmie w wyniku długiego przebiegu wyniszczających chorób, gromadzące się między naczyniami włosowatymi a tkankami niektórych narządów. Powoduje to ucisk i utrudnienie (lub uniemożliwienie) wymiany substancji między krwią i komórkami, czyli amyloidozę (skrobiawicę) [132]. Klinicznie wtórna amyloidoza związana jest z przewlekłymi stanami zapalnymi i charakteryzuje się tzw. kliniczną cichą fazą, po której następują jawne objawy w zależności od chorego narządu. Długotrwała cytotoksyczność spowodowana obecnością CNTs w wątrobie i ośrodkowym układzie nerwowym może sprzyjać kilku patologiom, takim jak marskość wątroby lub choroby neurodegeneracyjne związane ze złogami amyloidowymi (w szczególności u osób z innymi czynnikami ryzyka). Przeprowadzone badania podkreślają aspekty potencjalnego ryzyka dla zdrowia publicznego związane z dyfuzją CNTs w środowisku i narażeniem ludzi [133, 134].

4.4.2. Wpływ CNTs na środowisko

CNTs są wytwarzane w przyrodzie i rozpraszane w sposób naturalny przez zjawiska takie jak błyskawice czy pożary. Chociaż ta niewielka ilość naturalnie występujących nanocząstek nie jest uważana za zagrożenie dla środowiska, gdyż wpisuje się tzw. równowagę naturalną, to pojawienie się coraz to większych ilości CNTs na skutek ich produkcji i zastosowania może mieć negatywny efekt.

CNTs mogą być uwalniane do środowiska poprzez stopniową erozję i ścieranie, degradację zakopanych materiałów zawierających nanorurki czy ich spalanie. Przykładem takich materiałów mogą być kompozyty polimerowe zawierające CNTs. Obecność CNTs w polimerach powoduje zwiększoną ognioodporność z powodu tworzenia się warstwy zwęglonej. Podczas spalania nanomateriały obecne w kompozycie (suche, zdyspergowane pojedyncze cząstki lub aglomeraty) mogą unosić się w powietrzu wraz z gazami spalinowymi powodując zanieczyszczenie środowiska, w tym powietrza, wody i gleby. Dlatego w związku z rozwojem nanotechnologii i rosnącą wydajnością produkcji nanomateriałów, przeprowadzanych jest coraz to więcej badań dotyczących oceny toksyczności CNTs i ich szkodliwych skutków dla środowiska [135, 136].

Z badań toksykologicznych wiadomo, że CNTs mogą mieć potencjalnie szkodliwy wpływ na organizmy żywe w wyniku ich bezpośredniego narażenia. Pozostaje zatem znaleźć odpowiedzi na wiele pytań, których brzmienie można sformułować przykładowo w następujący sposób.

„Czy możliwe jest przenoszenie CNTs ze środowiska do organizmów i w jaki sposób?”

„Czy ewentualne zmiany środowiskowe wynikające z występowania CNTs w przyrodzie wpływają na zdrowie różnych organizmów?”

„Jaki jest poziom ekotoksyczności CNTs w środowisku, który może być niebezpieczny do zdrowia?”

I tu pojawia się problem wskazany na wstępie rozdziału, dotyczący braku jednoznacznie zdefiniowanego standardu i metodologii badań w skali globalnej, a tym samym obecności różnych opinii na temat stopnia ekotoksyczności CNTs i uzyskanych wyników zawierających niekiedy kontrowersyjne a nawet sprzeczne informacje. Brak odpowiedniej wiedzy na temat ryzyka i potencjału ekotoksycznego nanomateriałów może być jednym z poważniejszych ograniczeń ich komercjalizacji w wielu gałęziach przemysłu [137, 138].

Badania nad ekotoksycznością nanomateriałów węglowych w środowisku najczęściej prowadzi się w dwóch obszarach: (I) właściwości nanomateriałów i ich szkodliwy wpływ na środowisko i istoty żywe oraz (II) identyfikacja i śledzenie nanomateriałów w tymże środowisku. Pierwszy obszar dotyczy aspektów opisanych we wcześniejszym fragmencie pracy, natomiast drugi obszar jest równie skomplikowany. CNTs to węgiel, ewentualnie tlen i wodór (prawdopodobnie występujące defekty struktury), czyli główne pierwiastki obecne w naturze. Tym samym nie można do wykrywania CNTs stosować metod typu analiza elementarna, spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA). Podobnie ze względu na szeroki zakres średnic i długości CNTs, ograniczenie w stosowaniu znajdują metody chromatograficzne (gazowa GC oraz cieka HPLC). Nieliczne metody instrumentalne, które mogą być stosowane w badaniach, to m.in. analiza termogravimetryczna (TGA), metoda termiczno-optycznej transmitancji (TOT), utlenianie chemotermiczne w 375 °C (CTO-375). W metodach tych wykorzystuje się niektóre różnice we właściwościach fizykochemicznych CNTs; wyższą stabilność termiczną w porównaniu do pozostałej materii organicznej w środowisku, w którym nanorurki są rozproszone. Metody te cechuje jednak słaby próg wykrywalności, w szczególności w środowisku wodnym [139]. Inną techniką, która może z powodzeniem być stosowana niezależnie od środowiska (gleba, woda, osady) jest radioaktywne znakowanie CNTs [140, 141].

Badania wykazały, że ekotoksyczność CNTs w glebach i osadach zazwyczaj występuje przy stężeniach na poziomie g/kg lub nawet w wyższych. Badania wykonane na dżdżownicach wykazały brak efektów toksycznych przy stężeniach do 3 mg/g CNTs w glebach, [139, 140, 142] oraz odpowiednio 0,3 i 0,003 mg/g MWCNTs i SWCNTs w osadach [140, 143]. Inne badania wykazały toksyczność MWCNTs wobec mikroorganizmów glebowych przy stężeniu powyżej 0,5 mg/g [144]. Organizmy wodne, takie jak rozwielitki i płazy również wykazywały brak wchłaniania CNTs do swoich tkanek [145-148].

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku roślin, gdzie zaobserwowano częściową akumulację CNTs. Tego typu badania były prowadzone m.in. w odniesieniu do pszenicy, gdzie CNTs wykryto w komórkach korzeni [149]. Z kolei obecność MWCNTs zaobserwowano we wszystkich częściach pomidora, w tym także jadanych owocach [150].

Reasumując można stwierdzić, że temat dotyczący wpływu CNTs i ich toksyczności na środowisko i zdrowie człowieka wymaga dalszych badań, a aktualny stan wiedzy nie pozwala jednoznacznie określić ryzyka i zagrożeń jakie mogą być związane z stosowaniem tych nanocząstek. Mogą one bowiem zależeć zarówno od samych właściwości CNTs jak i ich stężeń czy sposobów ekspozycji, co powinno się przekładać na ich potencjalne aplikacje.

5. Tezy, cel i zakres pracy

5.1. Tezy pracy

Na podstawie przedstawionego materiału teoretycznego zaproponowano następujące tezy pracy:

- wprowadzenie nanomateriałów węglowych do środków smarnych może znacząco poprawić ich własności, w szczególności prowadząc do zmniejszenia tarcia, zużycia i drgań smarowanych mechanizmów;
- nanorurki węglowe dodane do etanolu pozwalają na modyfikowanie przebiegu procesu spalania.

5.2. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest wskazanie i przetestowanie takich zastosowań CNTs w silnikach spalinowych, które w świetle aktualnie dostępnych informacji mogą efektywnie przyczynić się do poprawy parametrów silników, ze szczególnym uwzględnieniem aspektu ekologicznego. Dodatkowym kryterium wyboru zastosowań badawczych CNTs w tłokowym silniku spalinowym jest zapewnienie możliwie dużego potencjału do transferu uzyskanych wyników badań na inne, pozasilnikowe konstrukcje inżynierskie.

Przedstawione w pracy zastosowania CNTs dzielą się funkcjonalnie na dwie części – dotyczące smarowania i paliw. Działania prowadzone w obu tych kierunkach charakteryzują się podobną strukturą, składającą się z następujących kroków:

- opracowanie składu stabilnych zawiesin CNTs w środkach smarnych i w paliwie,
- opracowanie metod oceny stabilności zawiesin w całym okresie eksploatacji,
- szczegółowe studia aktualnych rozwiązań technicznych i badań w dziedzinie tribologii silnikowej oraz paliw,
- opracowanie eksperymentalnych smarów i paliw z dodatkiem CNTs,
- modelowe badania eksperymentalnych smarów i paliw, z wykorzystaniem tribometrów i komór spalania z dostępem optycznym,
- charakteryzowanie eksperymentalnych próbek smarów, produktów zużycia, oraz paliw z wykorzystaniem metod fizycznych, takich jak mikroskopia optyczna, SEM i AFM, spektroskopia Ramana oraz badanie topografii powierzchni,
- weryfikacja przydatności eksperymentalnych smarów i paliw do przyszłościowych zastosowań w tłokowych silnikach spalinowych,
- wskazanie aplikacji niezwiązanych z tłokowymi silnikami spalinowymi, dla których uzyskane wyniki eksperymentalne otwierają duży potencjał rozwojowy.

6. Badania wstępne – stabilność zawiesin CNTs w węglowodorach i w etanolu

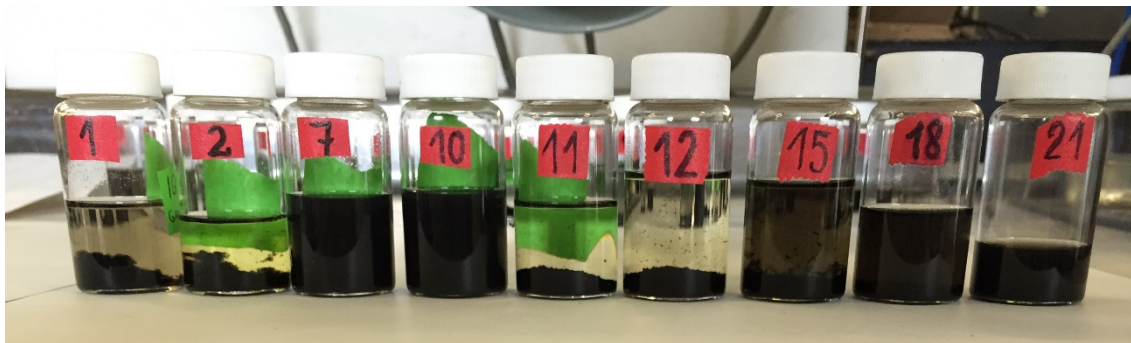
Dyspergowanie CNTs w cieczach takich jak węglowodory czy etanol jest możliwe z użyciem dwóch podstawowych technik – ultradźwięków lub miksera o dużych naprężeniach ścinających (high shear mixer). W obu przypadkach aglomeraty CNTs zawieszony w cieczy są rozbijane przez doprowadzenie energii, przy czym proces ten w nieunikniony sposób związany jest z częściowym niszczeniem struktury CNTs. W szczególności wiąże się to ze skróceniem CNTs oraz wprowadzeniem defektów sieciowych, przewidzianym w teoretycznych rozważaniach i potwierdzonym w eksperymentach [151, 152]. Doświadczenia przeprowadzone w tej pracy potwierdzają zależność opisaną w [153], polegającą na tym, że w przypadku płynów o dużej lepkości, takich jak oleje, dyspergowanie CNTs za pomocą ultradźwięków wykazuje ograniczoną skuteczność, w przeciwieństwie do miksera. Warto zauważyć też, że pracujący silnik tłokowy skutecznie dysperguje CNTs w oleju krążącym w układzie smarowania [153].



Rys. 6.1. Dyspergowanie CNTs w oleju za pomocą ultradźwięków, uzyskany efekt w postaci widocznych gołym okiem aglomeratów (widok kropel na gnieździe panwi łożyska wału korbowego) oraz smar uzyskany z tego samego oleju w czasie kilku minut pracy silnika; badania własne oraz [153]

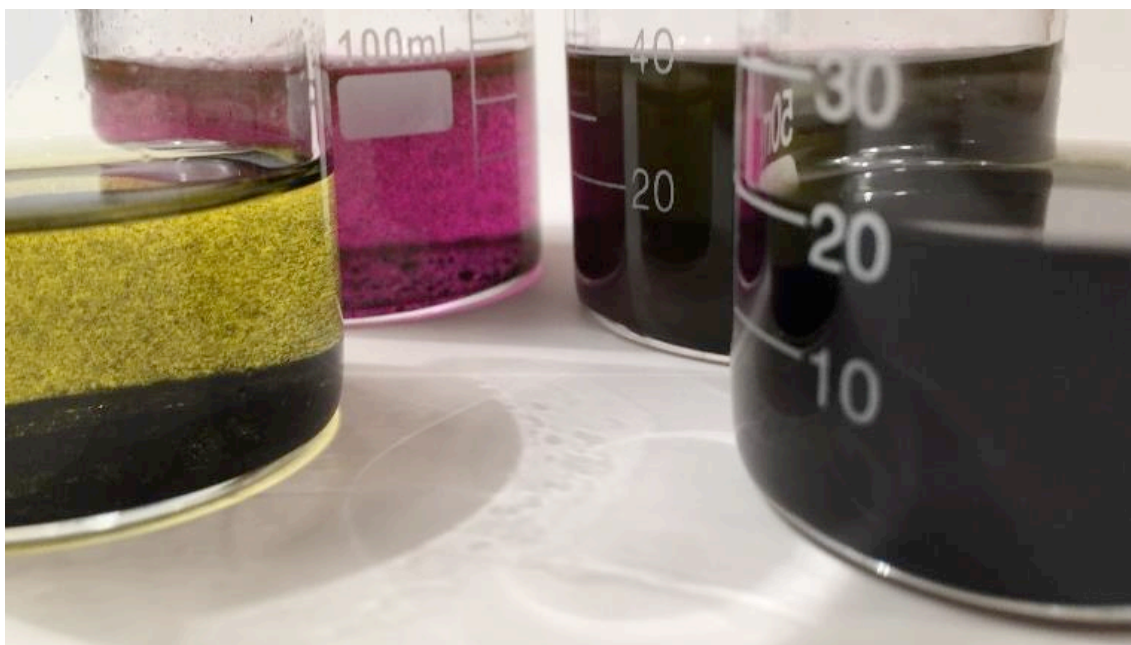
W odniesieniu do cieczy o mniejszej lepkości użycie mieszadła ultradźwiękowego z głowicą zanurzoną w dyspergowanej cieczy jest zwykle bardzo skuteczne. Niestety mała lepkość wiąże się

z intensywnymi ruchami Browna zawieszonych w takiej cieczy CNTs, które w następstwie ulegają w krótkim czasie wtórnej aglomeracji. Przykładowe badania wykonane dla etanolu i benzyny przedstawiono na rysunku 6.2. Wszystkie próbki bezpośrednio po zakończeniu trwającego 20 minut dyspergowania ultradźwiękowego charakteryzowały się jednorodną strukturą, jednak po 24 h reaglomeracja była wyraźna. Charakterystyczne jest to, że w zależności od rodzaju CNTs proces reaglomeracji znacznie się od siebie różnił.



Rys. 6.2. Wybrane próbki zawierające etanol lub benzynę ze zdyspergowanymi CNTs o różnej strukturze, obraz po 24 h od zakończenia mieszania ultradźwiękowego

Przewidywanie stabilności dyspersji na podstawie wiedzy o budowie CNTs jest trudne. Można zauważyć, że CNTs pochodzące z tego samego procesu otrzymywania metodą CVD lepiej dyspergują, jeśli wtórnie zostaną skrócone w młynie o działaniu mechanicznym. Taki przykład pokazano na rysunku 6.3. Należy jednak zauważyć, że użycie młyna mechanicznego, gdzie ceramiczne koraliki przez wiele godzin obracają się wraz z naczyniem zawierającym CNTs, powoduje zapewne nie tylko skrócanie CNTs, ale również różne defekty sieciowe, szczególnie w zewnętrznych warstwach CNTs [154].

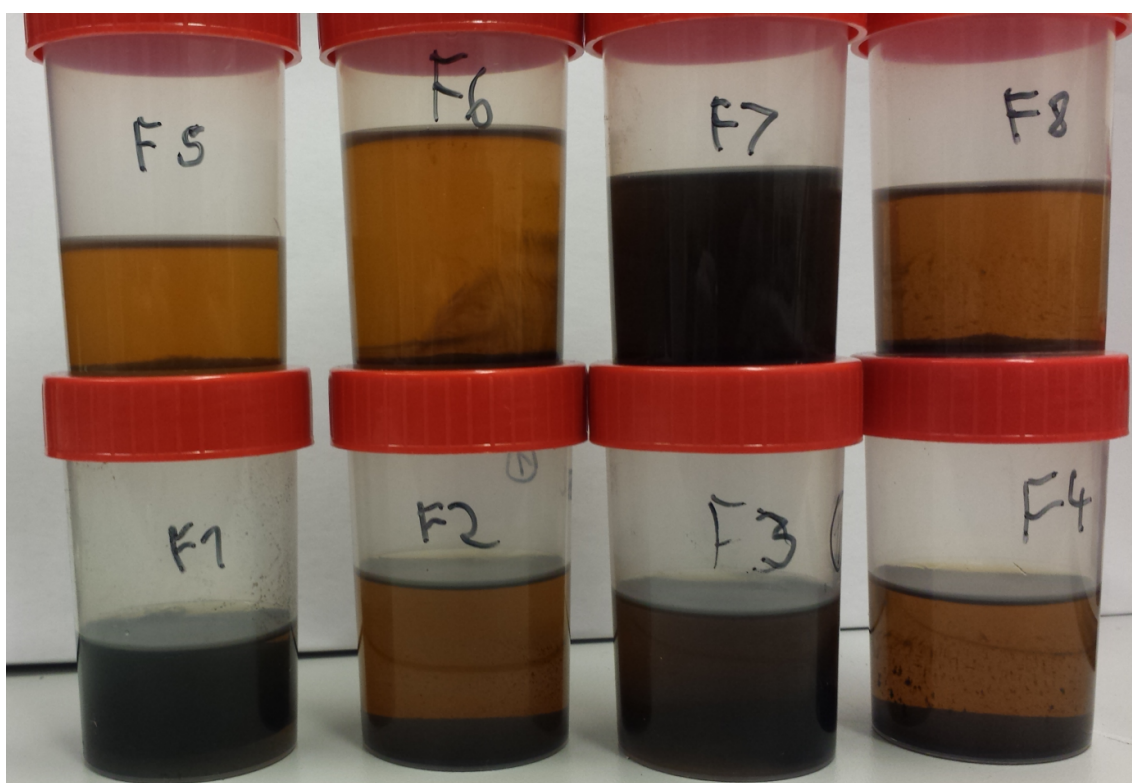


Rys. 6.3. CNTs zawieszony w glikolu etylenowym (żółty płyn hamulcowy DOT4 oraz różowy płyn chłodniczy G12); porównanie próbek zawierających długie CNTs (po lewej) i krótkie odmiany CNTs (odpowiednio po prawej) [155]

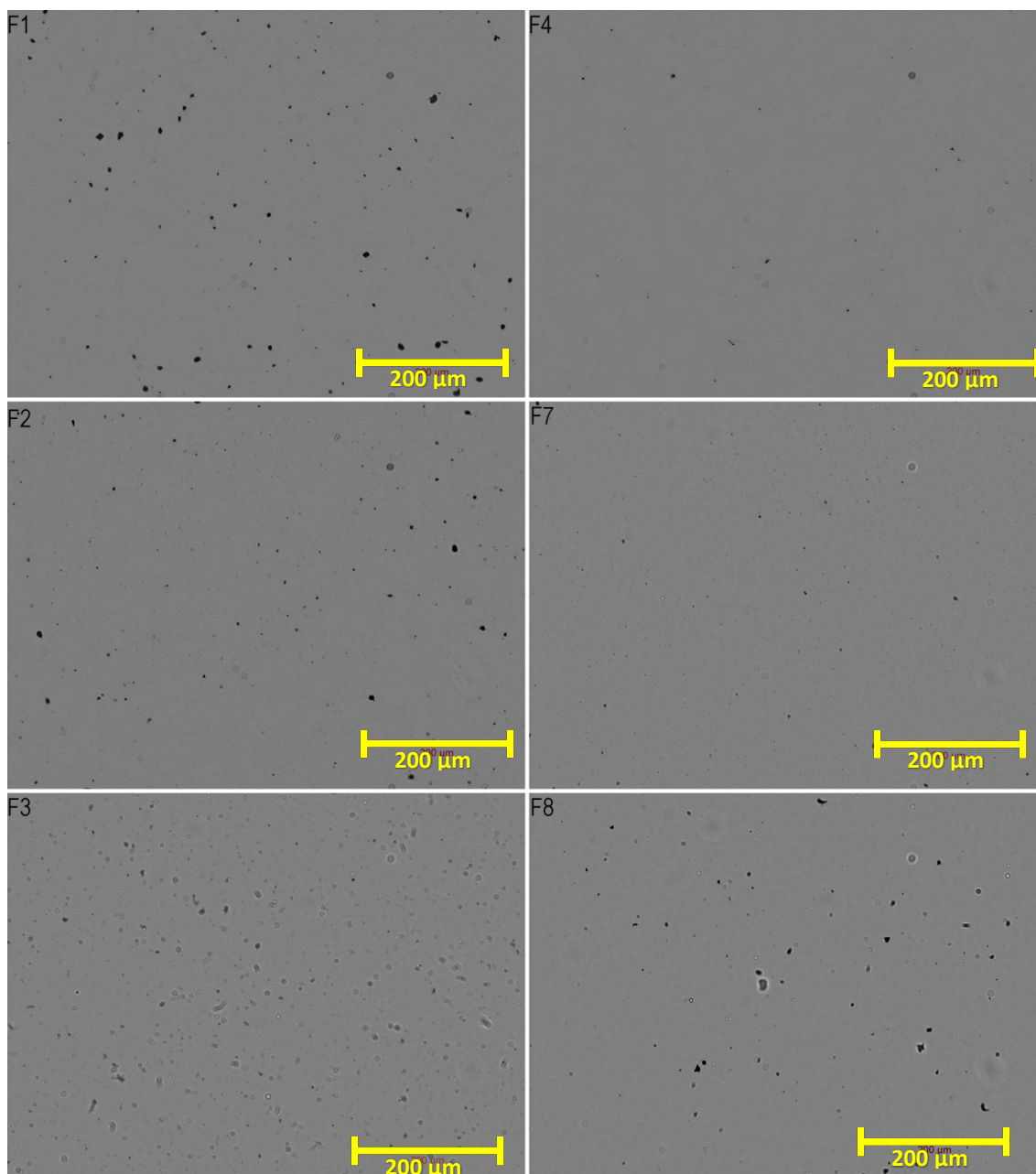
Wstępne badania pozwoliły zauważyć wyraźną prawidłowość, polegającą na tym, że laboratoryjne odczynniki takie jak heksan czy etanol tworzą znacznie mniej stabilne zawiesiny niż benzyna. Podobnie w drugiej grupie badanych płynów o większej lepkości, to jest w olejach bazowych

i gotowych olejach silnikowych, zauważalne było lepsze dyspergowanie CNTs w tych drugich. Jest zatem jasne, że dodawane do benzyny i oleju silnikowego pakiety dodatków zawierają substancje chemiczne, prawdopodobne z grupy detergentów i emulgatorów poprawiające dyspersję CNTs. Praktycznie w wielu omawianych w tej pracy badaniach, do oleju tworzącego zawiesinę CNTs dodawane były komercyjnie dostępne dodatki, mające na celu oczyszczenie układu smarowania silnika z nagarów.

W wielu przypadkach wstępna ocena stopnia dyspersji jest możliwa bez wykorzystania mikroskopu, tzn. przez zwykłą obserwację wzrokową próbek, przykład podano na rysunku 6.4. Przeprowadzono również badania w mikroskopie optycznym, które pozwalają na pomiar wielkości aglomeratów, celowy w przypadku stabilnych zawiesin. W tych badaniach stosowano niską koncentrację wagową CNTs równą 0,01%, mieszanie próbek o objętości około 30 ml odbywało się z energią ultradźwięków równą około 60 W przez 10 minut.



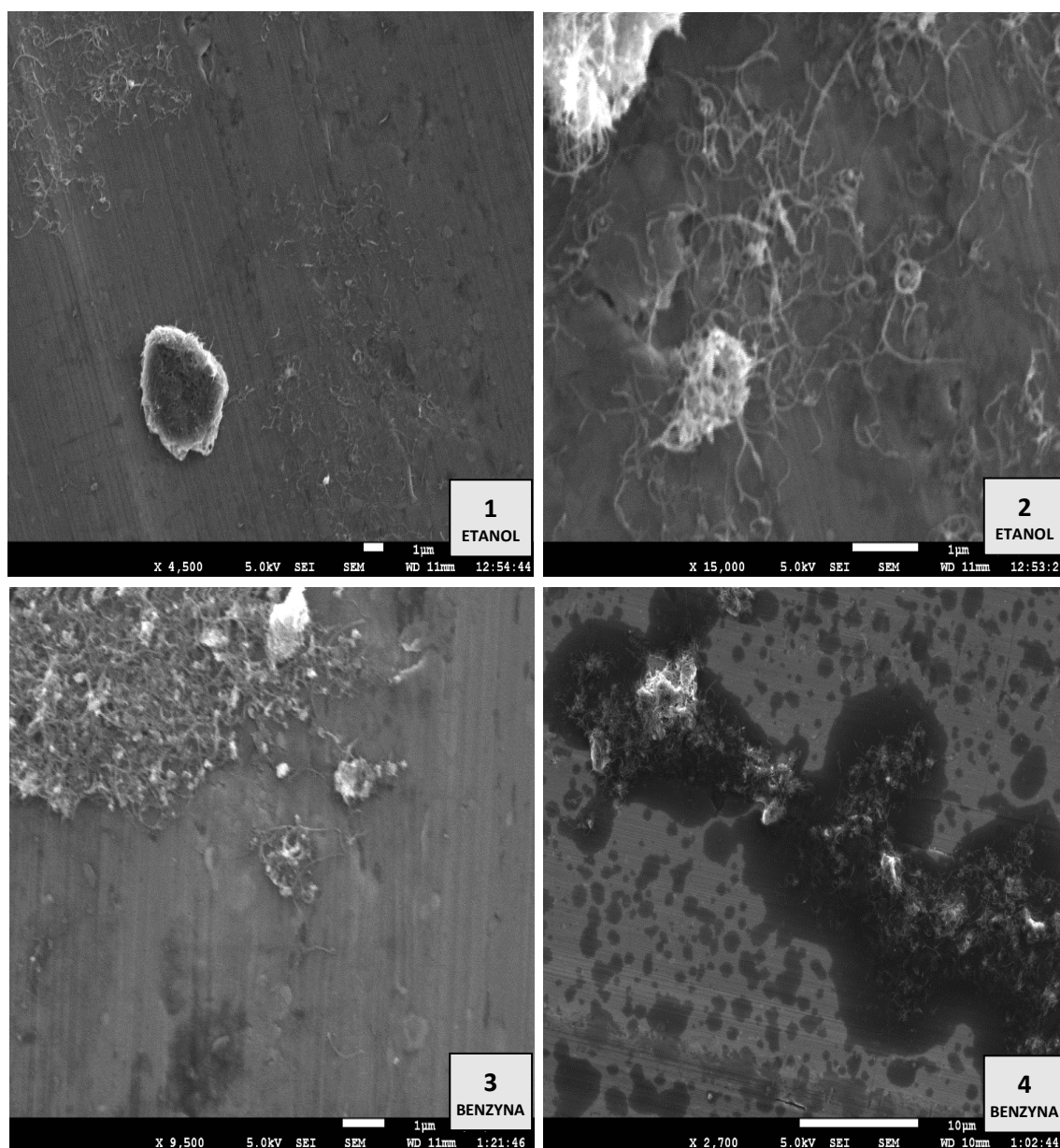
Rys. 6.4. CNTs (F1-F6) i płatki grafenu (F7-F8) w oleju silnikowym VW 504/507 G 052 195 M4, 2 miesiące po homogenizacji



Rys. 6.5. Próbkę z rysunku 6.4 zobrazowane w mikroskopie optycznym, obiektyw x20

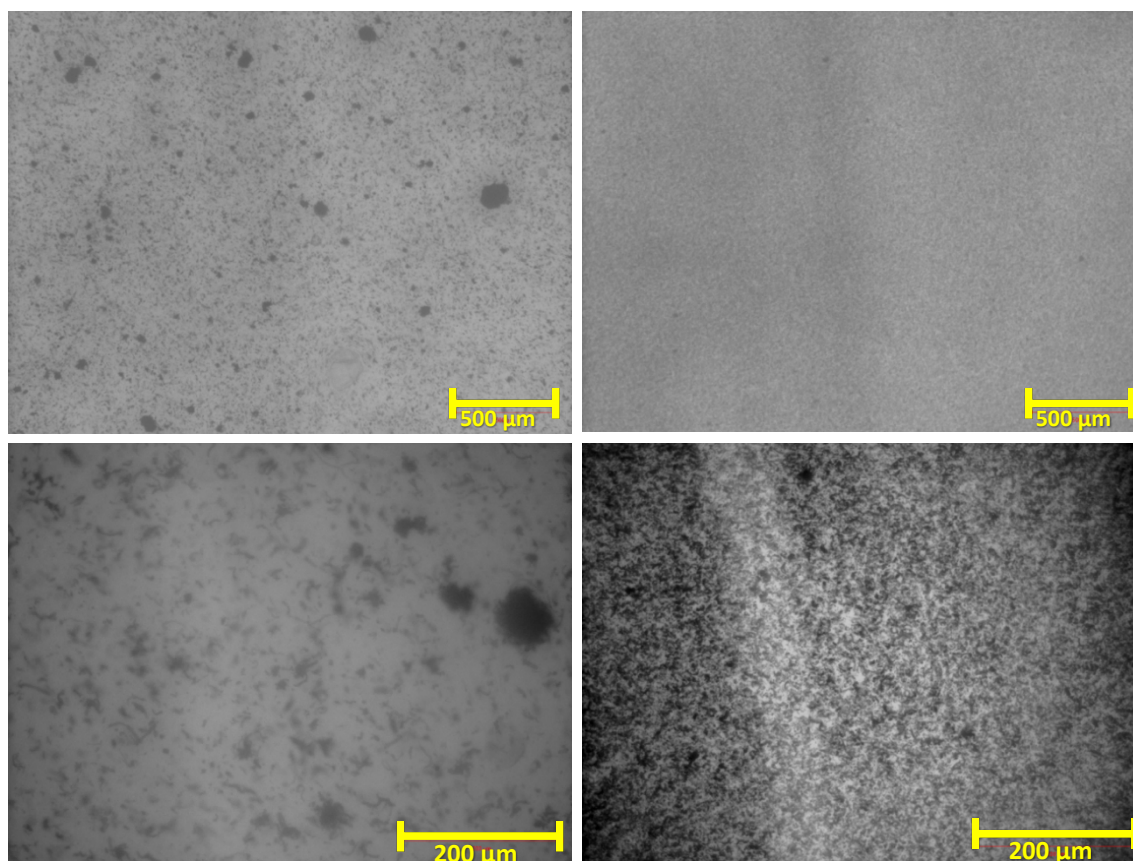
W odniesieniu do paliw, które cechują się dużą odparowalnością wykorzystana została metoda badania dyspersji polegająca na nakropieniu zawiesiny na folię aluminiową i jej swobodnym odparowaniu. Następnie folia umieszczana była w standardowym mikroskopie SEM. Na rysunku 6.6 przedstawiono przykładowe obrazy SEM dla zawiesin CNTs w etanolu i w benzynie, uzyskanych z wykorzystaniem najskuteczniejszych z testowanych metod dyspergowania. W przypadku paliw uzyskanie stabilnych zawiesin jest stosunkowo trudne, a dodatkowo opracowane metody dyspergowania skuteczne dla benzyny zawodzą w przypadku etanolu i na odwrót. W badaniach użyto czystego, bezwodnego etanolu (czystość 99,9%) – odczynnika chemicznego a nie gotowego paliwa, dlatego nie ma tam emulgatorów i dyspergentów dodawanych do benzyny, która była zwykłym handlowym paliwem zakupionym na stacji benzynowej. W benzynie dobrą dyspersję uzyskano z wykorzystaniem dodatku Nanospere produkcji NanoLab Inc., który opiera się na PVB. Uzyskanie stabilnej zawiesiny w etanolu wymagało zastosowania złożonej procedury NanoLab Inc. obejmującej zastosowanie odczynników takich jak toluen, ODA, HATU oraz bardziej reaktywnych CNTs o strukturze bamboo, sfunkcjonalizowanych grupami COOH. Ze względu na toksyczność użytych odczynników,

funkcjonalizację CNTs i czasochłonność procedury, taka metoda otrzymywania dyspersji nie nadaje się do masowej produkcji paliw. Warto zauważyć, że zarówno w przypadku benzyny jak i etanolu uzyskane zdjęcia SEM uwidaczniają obszary dobrze zdyspergowanych, niesplątanych CNTs ale również ich aglomeraty.



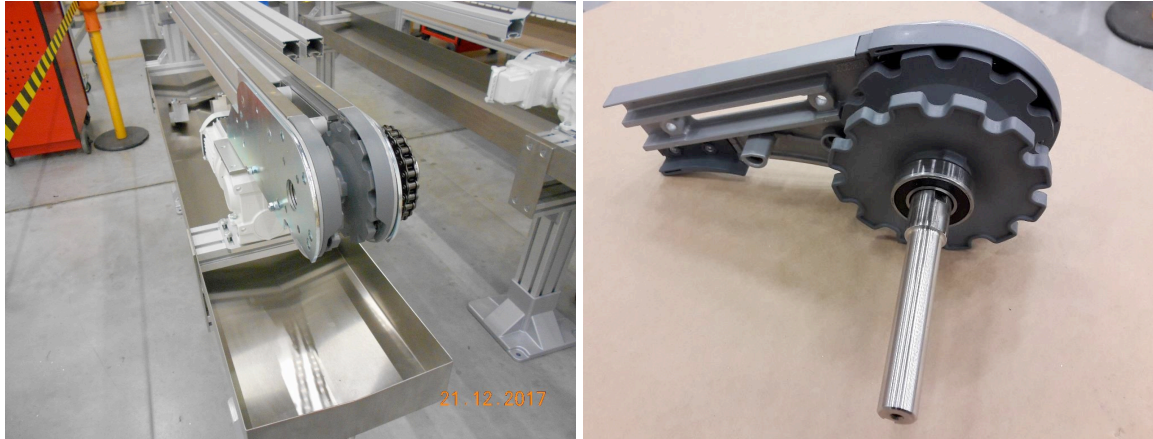
Rys. 6.6. Obraz dyspersji CNTs w etanolu i w benzynie, porównanie najskuteczniejszych technik dyspergowania; 1 i 2: Etanol + MWCNTs o strukturze bambusowej, średnicy 30 nm i długości 1-5 μm , z grupami COOH, DMF, Toluene, ODA, HATU; 3: Benzyna + MWCNTs o konwencjonalnej strukturze, średnicy 30 nm i długości 1-5 μm , dodatek Nanospense produkcji NanoLab; 4: Benzyna + MWCNTs o konwencjonalnej strukturze, średnicy 15 nm i długości 1-5 μm , dekorowane FeNi, dodatek Nanospense produkcji NanoLab

Spektakularnie dobre wyniki uzyskane zostały w tej pracy w odniesieniu do zdyspergowania CNTs w smarach plastycznych. Po wstępnych nieudanych próbach rozcierania CNTs w gotowym smarze w moździerzu laboratoryjnym, jako homogenizator zastosowano z powodzeniem łożysko kulkowe o średnicy zewnętrznej 80mm. Łożysko obracało się z prędkością 375 obr/min przez 1 godzinę. Do badań użyto CNTs produkcji Nanocyl, NC 7000 w smarze ORLEN Greasen, przy stężeniu wagowym 0,1% dla techniki homogenizacji w moździerzu i 0,5% w łożysku. Porównanie dyspersji uzyskanej przy użyciu moździerza i łożyska przedstawia rysunku 6.7.

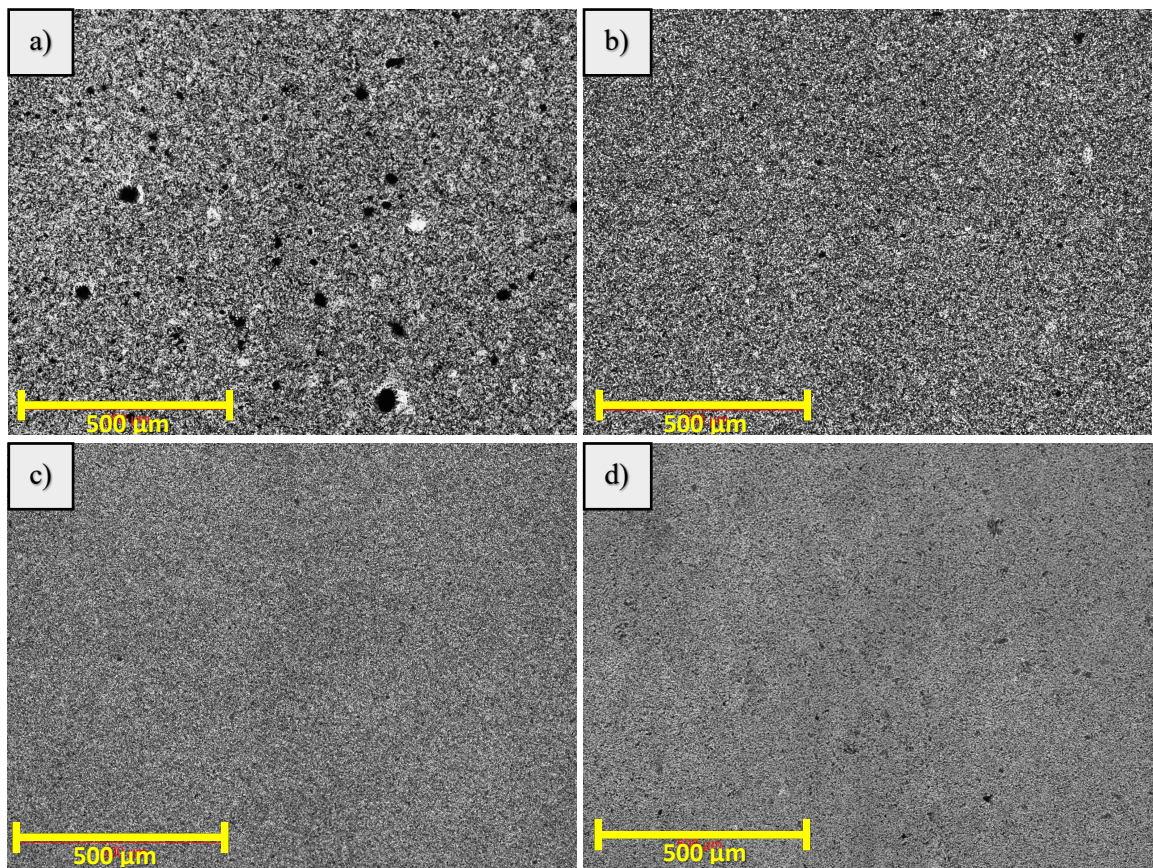


Rys. 6.7. Dyspergowanie CNTs w smarze za pomocą móżdziejka laboratoryjnego (po lewej) i łożyska kulkowego (po prawej) – porównanie wstruktury aglomeratów w mikroskopie optycznym przy różnych powiększeniach (u góry podziałka 500 mikrometrów, na dole 200 mikrometrów)

Ze względu na dużą lepkość, smar plastyczny z dodatkiem nanorurek pozostaje stabilny przez nieograniczony czas. W celu dokładniejszego zbadania wpływu pracy łożyska na homogenizację smaru zostało zbudowane specjalne stanowisko z wykorzystaniem łożyska kulkowego 6205-2RSH produkcji SKF, o średnicy wewnętrznej i zewnętrznej odpowiednio 25 mm i 52 mm, oraz szerokości 15 mm. Ponownie użyty został smar ORLEN Greasen z dodatkiem CNTs NC 7000 o stężeniu wagowym 0,5%. Łożysko to zamontowane w układzie napędowym przenośnika FlexLink pracowało w realnych warunkach eksploatacji taśmociągu łącznie 720 godzin. Na rysunku 6.8 przedstawiono budowę taśmociągu z łożyskiem wykorzystanym do badań dyspersji CNTs w smarze plastycznym oraz progresję homogenizacji obserwowaną w mikroskopie optycznym dla próbek pobranych odpowiednio po czasie 1, 22, 190 i 720 h.



Rys. 6.8. Budowa taśmociągu w przemysłowej eksploatacji z łożyskiem smarowanym eksperymentalnym smarem



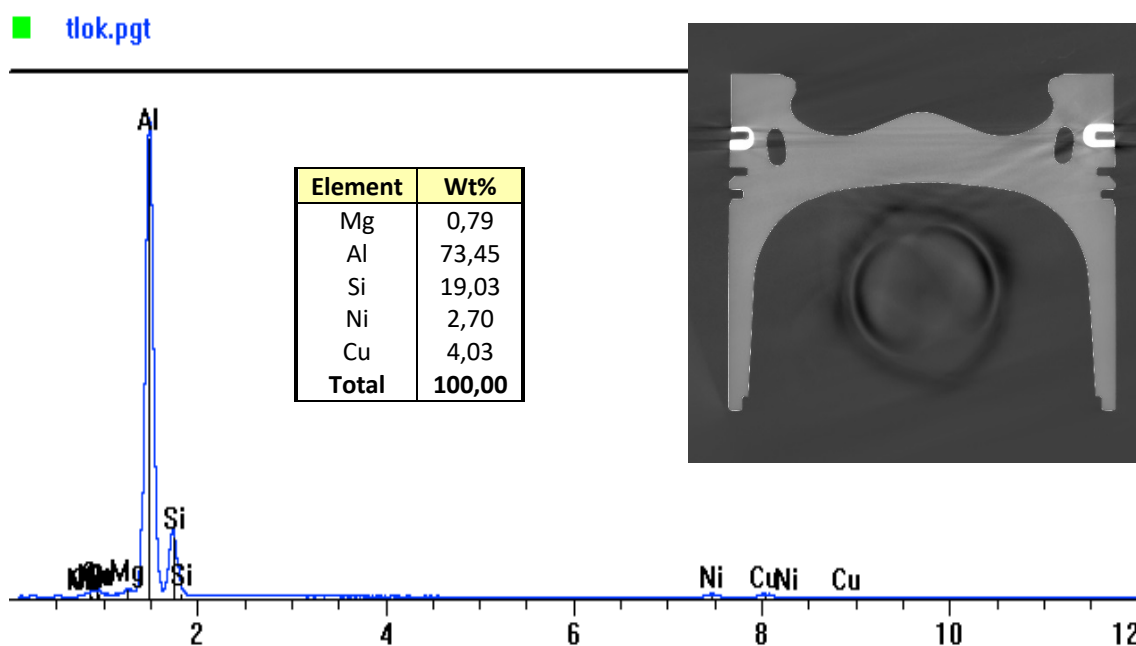
Rys. 6.9. Poprawa homogenizacji i zmniejszenie wielkości aglomeratów CNTs w smarze następujące po 1 h (a), 22 h (b), 190 h (c) i 720 h (d) pracy łożyska, obraz z mikroskopu optycznego

7. Wybrane aspekty aktualnych rozwiązań technicznych i badań w dziedzinie tribologii silnikowej oraz paliw

7.1. Studium konstrukcji tłoka, pierścieni i sworznia

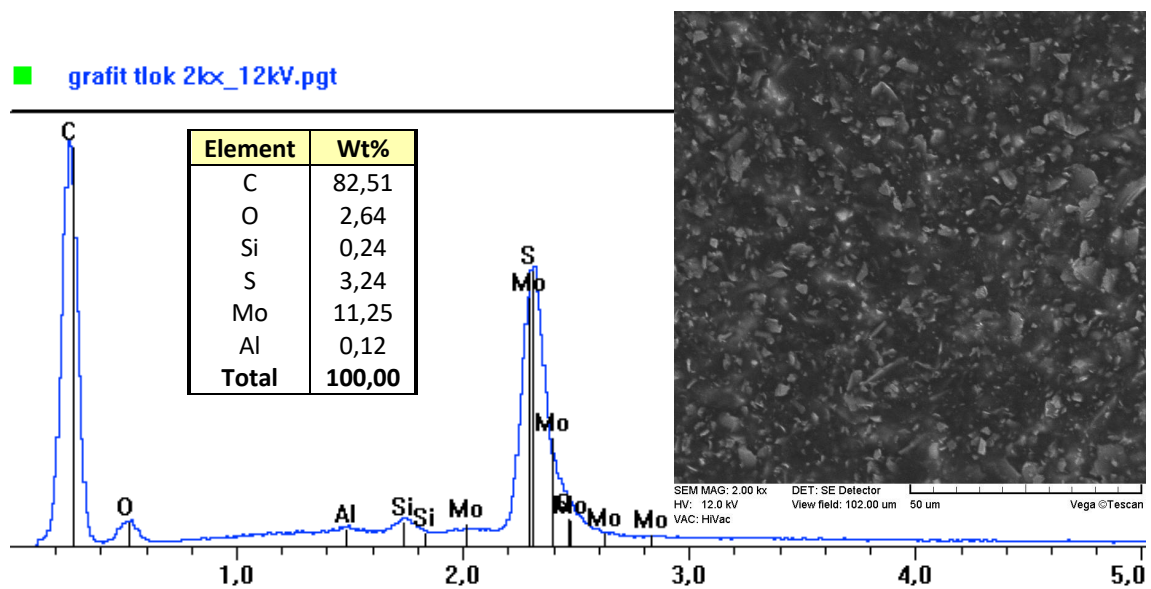
Tłokowe silniki spalinowe produkowane po roku 2000 charakteryzowały się gwałtownym zwiększeniem jednostkowej mocy maksymalnej i momentu obrotowego uzyskiwanych z jednostki pojemności skokowej. Szczególnie w przypadku silników o zapłonie samoczynnym wiązało się to ze znacznym zwiększeniem obciążeń cieplnych i mechanicznych w grupie tłok-pierścienie-cylinder. Apogeum tego rozwoju stanowił silnik VW TDI wprowadzony do produkcji w 2014 roku, o pojemności skokowej 2 dm³, maksymalnej mocy 176 kW oraz momencie obrotowym 500 Nm. Maksymalne ciśnienie spalania wynosiło 20 MPa i wiązało się z koniecznością użycia nowych materiałów w grupie tłokowo-cylindrowej. Takie materiały mogą potencjalnie wchodzić w korzystne interakcje z CNTs wprowadzanymi do oleju smarującego, dlatego przeprowadzone zostały badania CT, SEM i EDS nowych, nieużywanych części takiego silnika.

Na rysunku 7.1 przedstawiono przekrój tłoka uzyskany za pomocą techniki rentgenowskiej CT, oraz skład powierzchni nośnej tłoka uzyskany w mikroskopie SEM.



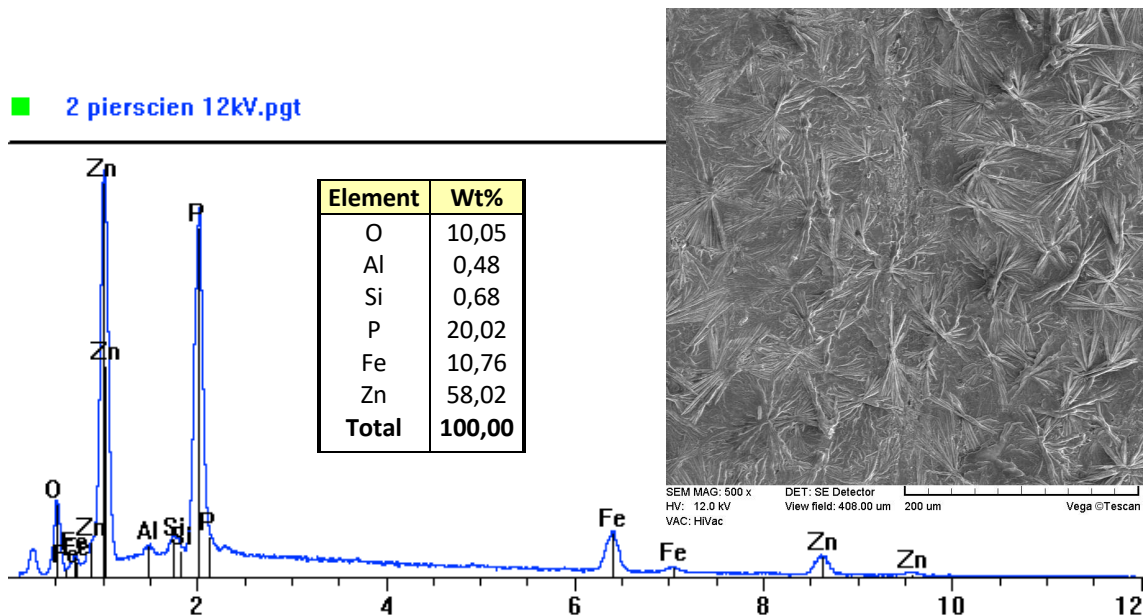
Rys. 7.1. Przekrój tłoka silnika VW TDI oraz skład powierzchni nośnej tłoka [156]

Analiza EDS wskazuje, że w silniku zastosowano nadeutektoidalny stop aluminium z krzemem, o zawartości krzemu na powierzchni nośnej około 19%. Tłok pokryty jest na powierzchni nośnej żywicą z dodatkami o mikrometrycznej wielkości. Topografię tej powierzchni oraz skład pierwiastkowy pokazano na rysunku 7.2. Charakterystyczne jest, że badana powierzchnia nie jest zwykłym lakierem grafitowym, ale zawiera molibden oraz siarkę.



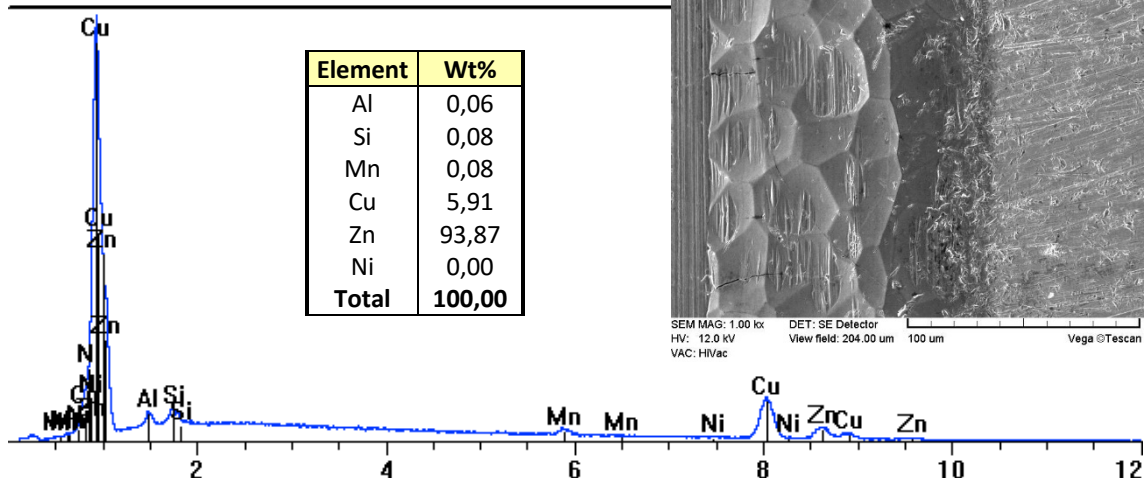
Rys. 7.2. Topografia powierzchni oraz analiza EDS warstwy lakieru na powierzchni nośnej tłoka [156]

W badanym silniku zastosowano górny pierścień uszczelniający z chromowaną powierzchnią ślizgową, co do zasady jest standardem w budowie silników. Interesujący jest natomiast skład pierwiastkowy powierzchni ślizgowej drugiego i trzeciego pierścienia, gdzie metoda EDS ujawniła obecność dużej ilości cynku, a topografia wskazuje na powstanie typowych dla tego pierwiastka form przestrzennych. Sama obecność cynku może wskazywać na możliwość interakcji z węglem, z tym CNTs wprowadzonymi do oleju. W innej części tej pracy pokazano silną synergię cynku zawartego w ZDDP oraz CNTs. W oddzielnej publikacji zostało wskazane metodami symulacji numerycznych, że formy przestrzenne utworzone przez cynk na powierzchni pierścieni mogą mieć pozytywny wpływ na nośność filmu olejowego [156].



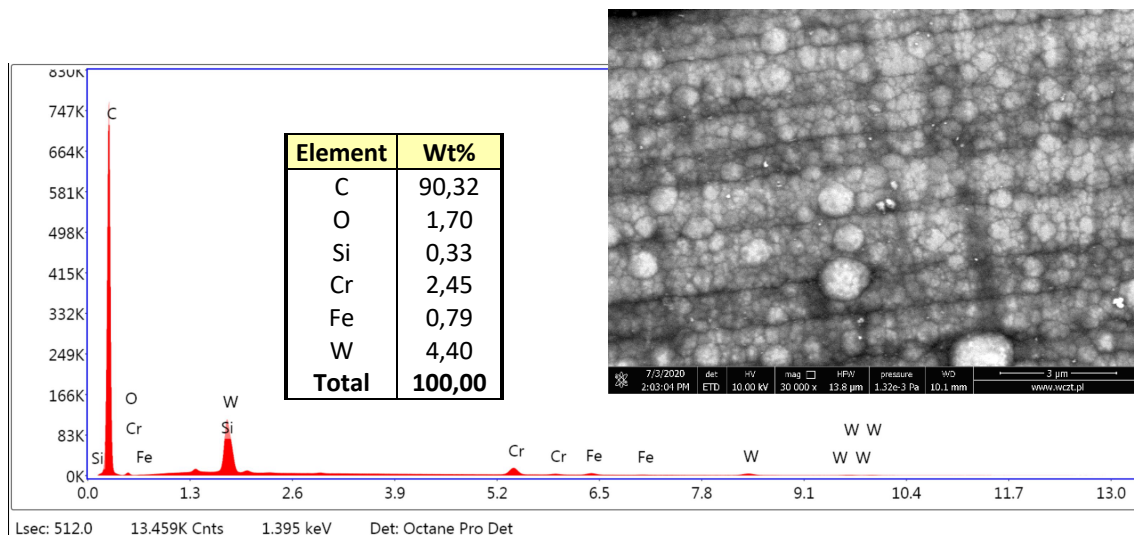
Rys. 7.3. Powierzchnia pierścienia uszczelniająco-zgarniającego, obraz SEM i skład pierwiastkowy EDS [156]

■ 4 pierścien 12kV.pgt



Rys. 7.4. Powierzchnia pierścienia zgarniającego, obraz SEM i skład pierwiastkowy EDS [156]

W kontekście planowanych eksperymentów z zastosowaniem CNTs jako dodatku do oleju ważne jest, że wybrane powierzchnie trące o największym nacisku jednostkowym i niesprzyjających warunkach smarowania pokrywane są warstwą DLC. W przypadku badanego silnika jest to powierzchnia sworznia tłokowego pokazana na rysunku 7.5. W przypadku powierzchni DLC istotna może być interakcja CNTs nie tylko ze względu na podobieństwo chemiczne, ale również submikrometryczną siatkę rowków na tej powierzchni.



Rys 7.5. Powierzchnia sworznia tłokowego pokryta warstwą DLC, obraz SEM i wynik EDS [156]

7.2. Zapłon plazmowiczny

Nanorurki węglowe powstają w naturalny sposób w procesie spalania paliwa w tłokowym silniku spalinowym, a ich obecność w spalinach została dowiedziona w wielu niezależnych badaniach. CNTs obecne w spalinach silnikowych cechują się stosunkowo małą długością, co wynika z krótkiego czasu ich wzrostu ograniczonego długością cyklu spalania [31]. Proces powstawania CNTs zachodzi szczególnie intensywnie w cylindrach silników o zapłonie iskrowych, zasilanych benzyną lub gazem. CNTs można w celowy sposób uzyskiwać również poza cylindrem silnika - na metalowej płycie

umieszczonej w układzie wylotowym. CNTs, podobnie jak sadza, wykazują zdolność do przyłączania na swojej powierzchni cząstek toksycznych zanieczyszczeń obecnych w spalinach oraz do wzajemnej aglomeracji [155].

Jedną z wyjątkowych własności CNTs jest ich zdolność do samozapłonu wywołanego błyskiem światła, np. lampy zwykłego aparatu fotograficznego; gęstość energii wystarczająca do zapłonu CNTs to 100 mW/cm^2 [157]. Dotychczas podejmowane próby wyjaśnienia tego zjawiska bazują na mechanizmie termicznym [155, 158, 159-163]. Zdaniem autorów [155] model taki jest niepełny i konieczne jest uwzględnienie efektów plazmowych, to jest zjawisk charakterystycznych dla oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z nanomateriałami [164].

Stosunkowo duża liczba publikacji dotyczy badań silników gazowych, w których przebieg procesu spalania był z powodzeniem modyfikowany przez dodanie CNTs. Szczególnie cenną cechą CNTs jest w tym przypadku przyspieszenie przebiegu i rozszerzenie granic spalania w kierunku mieszanek ubogich [151, 165-169]. W pracy [170] wskazano na istnienie synergistycznego efektu wynikającego z jednoczesnego dodania CNTs i tlenku ceru do paliwa w silniku o zapłonie samoczynnym. W szerszym ujęciu stosowanie nanododatków do biopaliw omówiono w [171-173]. CNTs były dodawane także do benzyn, wykazano ich skuteczne działanie w zapobieganiu spalaniu detonacyjnemu i zwiększeniu liczby oktanowej [174].

W dotychczasowych pracach zapłon laserowy paliw wymagał skupienia wiązki lasera, tak by uzyskać plazmę, odpowiada to gęstości energii w przedziale 10^{10} – 10^{11} W/cm^2 [175]. Przeprowadzono wiele dobrze opisanych badań laserowego zapłonu paliw [176-178].

Wykorzystanie światła lasera pozwala na znaczną swobodę w formowaniu kształtu wiązki światła i w ten sposób daje dotychczas praktycznie niedostępną w silnikach możliwość wyzwalania zapłonu w jednym lub wielu różnych miejscach komory spalania, przy czym jednocześnie sterować można położeniem i wielkością obszaru, w którym zapłon byłby wyzwalany. Wprowadzenie takiego systemu zapłonu paliwa pozwoliłoby na lepszą kontrolę procesu spalania paliwa, poprawę sprawności silników i zmniejszenie emisji związków toksycznych.

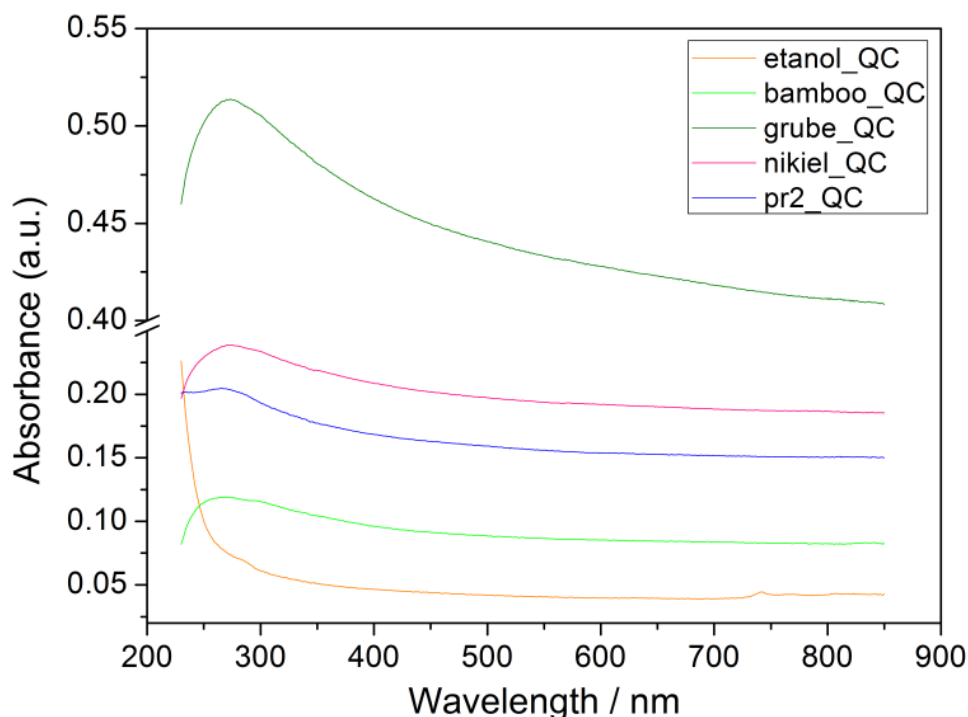
CNTs mogą być dodawane do konwencjonalnych paliw płynnych, ale szczególnie interesująca koncepcja opisana została w [155] i polega ona na wykorzystaniu etanolu jako podstawowego paliwa do dyspergowania CNTs.

Zarówno w Europie jak i w USA, etanol jest powszechnie stosowany jako dodatek do benzyn, przy czym jego udział w paliwie nie przekracza zwykle 10%. Takie paliwo może być spalane w standardowych silnikach o zapłonie iskrowym a korzyści z dodatku etanolu polegają przede wszystkim na zwiększeniu odporności paliwa na spalanie stukowe, ograniczeniu emisji gazów cieplarnianych i uniezależnieniu gospodarki od ropy naftowej. Wielkość wymienionych korzyści jest oczywiście ograniczona małym udziałem etanolu w paliwie, choć ze względu na ilość zużywanego paliwa ma pewne znaczenie gospodarcze. Największym na świecie producentem etanolu są USA, etanol jest tam produkowany głównie z kukurydzy, a wzrost produkcji na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci wynika przede wszystkim z zastosowania go jako dodatku do benzyn.

O ile dawniej etanol traktowano jako substytut benzyny – w Brazylii, lub ekologiczny dodatek – w Europie i USA, to obecnie zwraca się uwagę, że może on stanowić niezwykle atrakcyjne paliwo dla przyszłościowych silników. W przypadku kontynuacji tendencji downsizingu i dalszego zwiększania ciśnienia doładowania i co nieuniknione - ciśnienia i temperatury w cylindrze, etanol może okazać się paliwem odpowiedniejszym niż benzyna. Z punktu widzenia niniejszej pracy doktorskiej etanol jest szczególnie istotny ze względu na swój potencjał ekologiczny, szczególnie neutralność klimatyczną oraz ze względu na przeprowadzone badania dyspersji CNTs w etanolu.

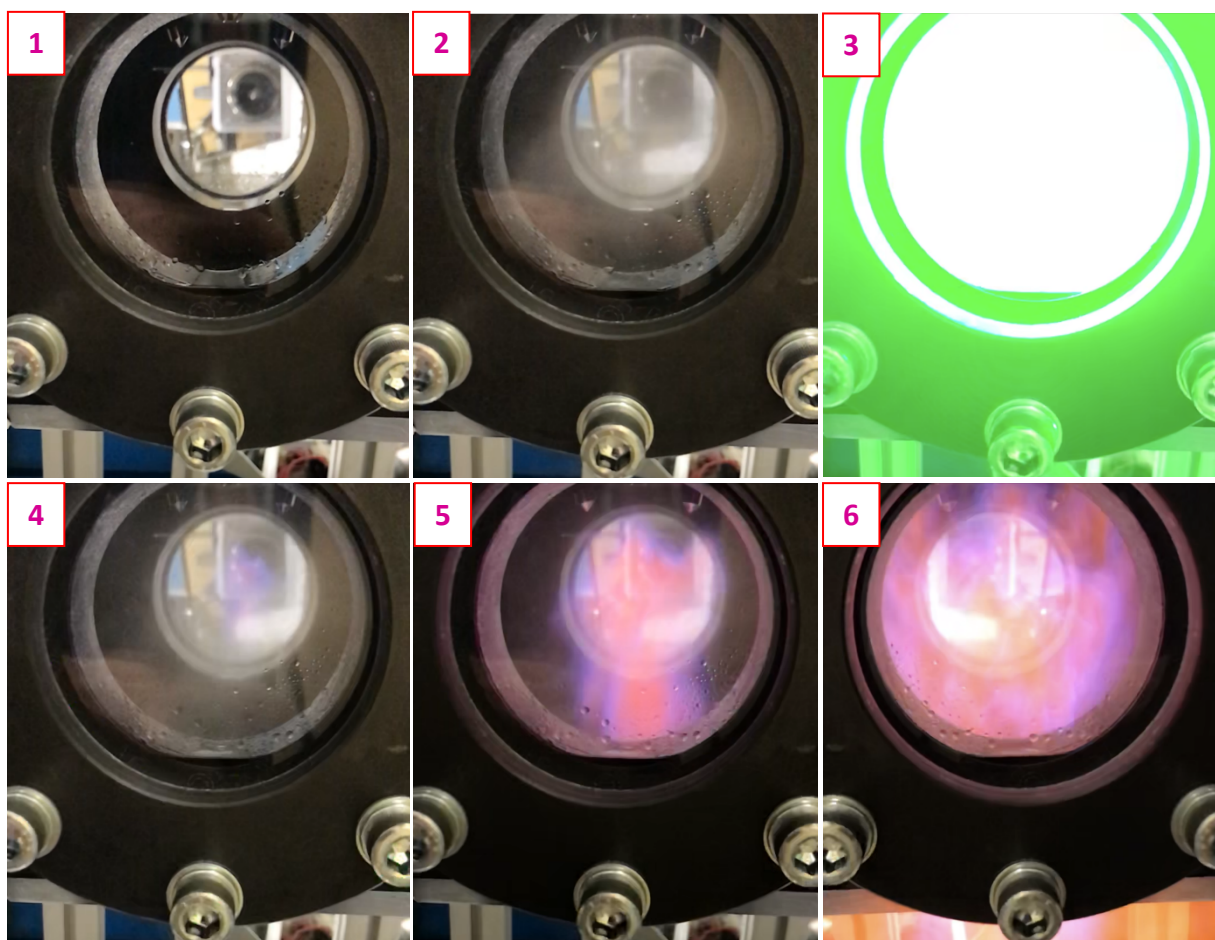
Na rysunku 7.6 przedstawiono absorbancję etanolu oraz zawiesin różnych odmian CNTs w etanolu, do badań wykorzystano kuwetę kwarcową. Zawiesiny utworzono z niemodyfikowanych CNTs typu NC 7000 produkcji Nanocyl oraz CNTs o budowie typu bamboo, modyfikowanych przez przyłączenie grup $-\text{COOH}$, wytworzonych w NanoLab Inc., jak również odmian dekorowanych nikiem.

Uzyskane wyniki wskazują bardzo małą absorbcyjność czystego etanolu w całym badanym spektrum długości fali oraz stosunkowo wyraźne maksimum dla nanorurek typu bamboo przy długości fali około 266 nm. Ta długość fali idealnie koresponduje z czwartą harmoniczną światła lasera Nd³⁺:YAG, którego światło pochłaniane intensywnie przez zawiesinę CNTs może wywoływać zapłon paliwa.



Rys. 7.6. Spektrum absorpcyjne etanolu oraz zawiesin CNTs w etanolu w zakresie promieniowania UV i światła widzialnego

Na rysunku 7.8 przedstawiono wstępne, udane próby zapalenia zawiesiny CNTs w etanolu za pomocą drugiej harmonicznej światła lasera Nd³⁺:YAG o długości fali 532 nm. Użyto lasera Laser Continuum Surelite SL II-10. W badaniu tym do uzyskania zapłonu konieczne było zogniskowanie światła lasera o efektywnej energii około 250 mJ wyzwalanej w impulsie o czasie trwania 8 ns. W badanych warunkach nie udało się potwierdzić korzystnego wpływu CNTs na zapłon, wprost przeciwnie, paliwo bez CNTs zapalało się przy mniejszej energii lasera. Można zatem podejrzewać, że spośród wielu potencjalnie możliwych mechanizmów oddziaływania CNTs na zapłon dominującą rolę odgrywa wybitnie wysokie przewodnictwo cieplne CNTs, które może prowadzić do wygaszania lokalnych ognisk zapłonu. Z tego powodu w dalszych badaniach paliw z CNTs wykonanych w ramach tej pracy zrezygnowano z zapłonu laserowego, stosując konwencjonalny zapłon od przeskoku iskry elektrycznej na świecy zapłonowej. Nie należy zakładać, że zapłon plazmowy od światła lasera nie jest możliwy, można wyobrazić sobie np. że użycie bardzo krótkich nanorurek węglowych nie pogorszy istotnie ich absorpcji a jednocześnie ograniczy efektywność przewodzenia ciepła i wygaszania lokalnych ognisk zapłonu. Zagadnienia te kierują badania w stronę pozasilnikowych badań podstawowych i wykraczają poza ramy tej pracy, która ma charakter aplikacyjny.



Rys. 7.8. Zapłon etanolu z CNTs w komorze atmosferycznej, sekwencja obrazów uzyskanych w czasie jednego procesu 1: początek testu, 2: wtrysk paliwa; 3: błysk lasera; 4: zapłon i początek spalania, 5: rozwinięty proces spalania, 6: płomień wydostaje się przez otwór w dole komory

8. Badania tribologicznych zastosowań CNTs

Badania tribologiczne można rozpatrywać w dwóch aspektach: jako badania w warunkach laboratoryjnych realizowanych za pomocą testerów tarciovo-żużyciowych oraz jako badania w warunkach rzeczywistych podczas eksploatacji maszyn i urządzeń [179-181]. Uzyskane wyniki wymienionych badań mogą bezpośrednio charakteryzować procesy tribologiczne jak na przykład moment tarcia, siła tarcia, względnie zużycie elementów ciernych itp. Do pośredniej oceny można zaliczyć wykorzystanie metody diagnostycznej jak na przykład pomiar i analizę stanu wibroakustycznego itp. [182, 183]. Jak zwykle, systemy diagnostyczne charakteryzujące przebieg procesu tarcia wykorzystuje się w badaniach o charakterze użytkowym lub dla pogłębienia wyjaśnienia wyników bezpośrednich.

W badaniach laboratoryjnych realizowanych na stanowisku do badania tarcia dąży się do modelowania rzeczywistych warunków pracy skojarzeń trących, co pozwala na uzyskanie wyników charakteryzujących zachowanie się węzła tarcia w rzeczywistych warunkach eksploatacji maszyny. Podstawową zaletą tego typu badań jest ich niski koszt realizacji.

W pracy do oceny właściwości tribologicznych kompozycji środków smarowych stosowane są zarówno metody znormalizowane jak i metody własne [184]. Dokonany przegląd literatury pozwolił na stwierdzenie, że do badania właściwości środków smarowych najbardziej rozpowszechnione jest stosowanie aparatów czterokulowych i maszyny tarciovo-żużyciowej typu Amsler [39]. Ze względu na specyfikę i na przewidziany zakres pracy dla przeprowadzenia badań wybrano tribometer Amsler A-135 dla przeprowadzenia testów ze smarami o wysokiej lepkości oraz aparat o ruchu posuwisto-zwrotnym o wysokiej częstotliwości (HFRR, j. ang.: High Frequency Reciprocating Rig) dla przeprowadzenia testów z olejami. Aparat HFRR jest przeznaczony przede wszystkim do oceny smarności oleju napędowego, ale jest również przydatny do testowania innych smarów [185].

Przedmiotem badań tribologicznych były środki smarne z zawartością nanomateriałów węglowych, które zostały przebadane za pomocą tribometra, a następnie porównane ze standardowo dostępnymi w handlu środkami smarowymi, szeroko stosowanymi w węzłach ciernych maszyn i urządzeń. W tym celu zostały opracowane oraz wyprodukowane próbki testowe, a następnie przebadane w styku ślizgowym z ruchem posuwisto-zwrotnym oraz obrotowym zgodnie z normami opartymi o wybrany typ maszyny.

Ze względu na złożoność zadań, badania tribologiczne wykonano w trzech częściach. Pierwsza część badań obejmuje test skojarzenia materiałowego stal-stal w obecności testowanych olejów na aparacie o ruchu posuwisto-zwrotnym wysokiej częstotliwości (HFRR). Druga część badań została przeprowadzona na tribometrze Amsler A-135 na zmodelowanej parze cierniej stal-tworzywo sztuczne, smarowanej testowanymi smarami plastycznymi. Natomiast trzecia z nich została zrealizowana na zmontowanym stanowisku badawczym do łożysk tocznych, które umożliwiło pomiary drgań łożysk z testowanymi smarami.

8.1. Badanie właściwości eksperymentalnych olejów na aparacie HFRR

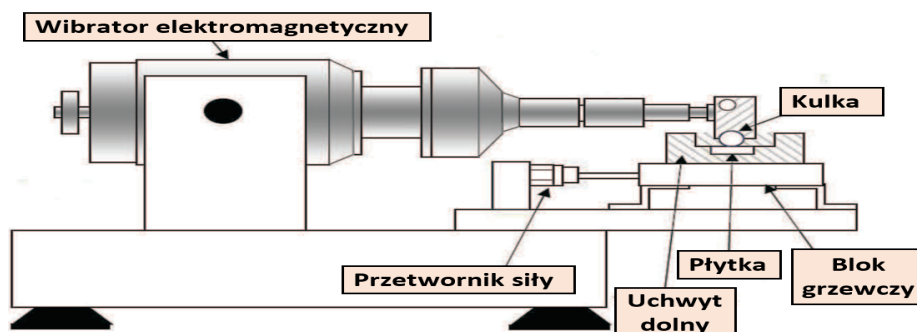
Materialy i metodyka badania

Badania właściwości smarnych wyprodukowanych środków smarnych wykonano za pomocą aparatu HFRR zgodnie z metodyką określoną w normę EN ISO 12 156-1 przy następujących parametrach:

- obciążenie 200 g,
- długość suwu ramienia 1 mm,
- częstotliwości drgań 50 Hz,
- temperatura badanej próbki 60 °C,

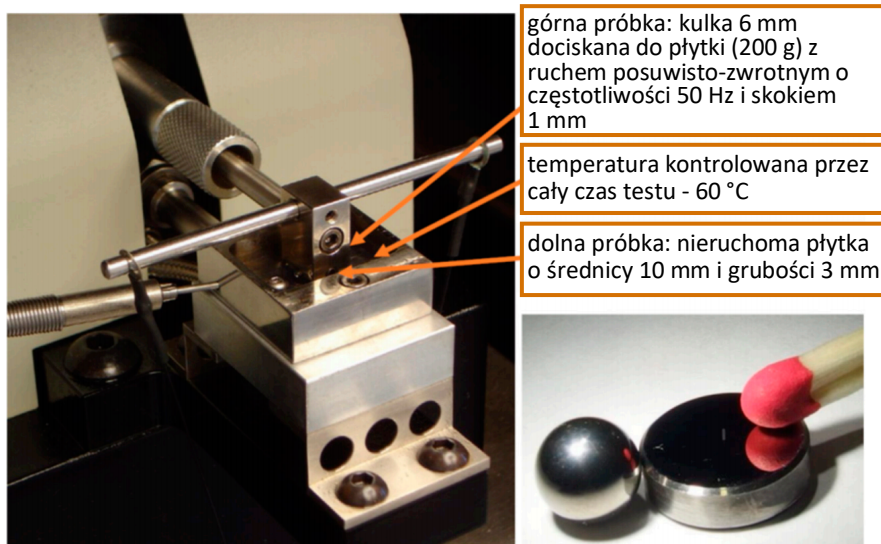
- objętość badanej próbki 2 ml.

Schemat aparatu HFRR do badania właściwości smarych przedstawiono na rysunku 8.1.



Rys. 8.1. Schemat aparatu HFRR

Węzeł tarcia aparatu HFRR, składa się z górnego elementu testowego (kulki), sztywno zamocowanego w uchwycie ramienia wymuszającego prosty ruch harmoniczny i dolnego elementu testowego (płytki) sztywno zamocowanego w uchwycie, stanowiącego zarazem podgrzewany zbiornik badanej próbki. Widok zestawionego węzła tarcia w aparacie HFRR pokazano na rysunku 8.2.



Rys. 8.2. Aparat HFRR oraz górny element testowy - kulka i dolny element testowego – płytka [195]

Aparat HFRR wykorzystuje elektromagnetyczny wibrator, który powoduje drgania górnej próbki z małą amplitudą, przy jednoczesnym jej dociskaniu do nieruchomej dolnej próbki. Siła dociskająca w czasie trwania testu wynosiła 1,96 N i została zrealizowana poprzez zawieszony na ramieniu obciążającym ciężarek o masie 200 g. Temperatura zbiorniczka wypełnionego badanym środkiem smarnym była sterowana przy pomocy regulowanego, elektrycznego grzejnika podstawy, do której jest on sztywno zamontowany. Podczas testów HFRR jednocześnie rejestrowano współczynnik tarcia dynamicznego i grubość filmu olejowego, który został zmierzony pośrednio poprzez opór elektryczny między powierzchniami tarcia. Liczne publikacje potwierdzają monotoniczną nieliniową zależność pomiędzy rezystancją elektryczną a grubością filmu olejowego [186].

Zespół wibratora i przyrządów do pomiaru parametrów testu jest sterowany mikroprocesorem wbudowanym w jednostkę elektroniczną aparatu, który zbiera i przetwarza wszystkie parametry testu. Aparat HFRR może pracować samodzielnie jak również można go podłączyć do zewnętrznego komputera.

Kulka ślizgająca się po powierzchni płytki miała średnicę 6 mm i została wyprodukowana z wysokowęglowej stali łożyskowej 100CR6, która cechuje się znaczną wytrzymałością oraz odpornością na ścieranie powierzchni. Jej twardość wynosiła 58-66 HRC, a klasa dokładności: G28. Dolny element węzła tarcia – nieruchoma płytka miała średnicę 10 mm oraz grubość 3,0 mm i została również wykonana ze stali 100CR6. Jej twardość w skali Vickersa HV30 wynosiła z kolei 190 HRC. Powierzchnia płytki została wypolerowana do parametru Ra < 0,02 μm.

Tabela 8.1. Skład chemiczny wysokowęglowej stali łożyskowej 100CR6

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Al	Cu	O
0,93 – 1,05	0,25 – 0,45	0,15 – 0,35	≤0,025	≤0,030	1,35 – 1,60	≤0,1	≤0,05	≤0,30	≤0,0015

Każda badana kompozycja smarowa była przygotowywana w warunkach laboratoryjnych poprzez wprowadzenie do 100 ml oleju bazowego odpowiedniej ilości CNTs w celu osiągnięcia określonego stężenia i następczą homogenizację składników przez około 30 minut przy użyciu ultradźwiękowego homogenizatora typu UP400St, pracującego w trybie impulsowym przy mocy 200 W.

Nanorurki węglowe nie tworzą w oleju silnikowym zawiesiny o zadowalającym stopniu dyspersji i tylko część CNTs może być dobrze zdyspergowana (rozproszona) w oleju bazowym poli-alfa-olefinowym, ponieważ nie zawiera środków powierzchniowo czynnych, które są zwykle stosowane w komercyjnych olejach smarnych. Aglomeraty CNTs, które nieuchronnie tworzyły się w oleju, z upływem czasu po homogenizacji ultradźwiękowej były filtrowane za pomocą pojedynczego przejścia przez standardowy filtr oleju silnikowego.

Przeprowadzono rozpoznanie dodatków uszlachetniających stosowanych w olejach komercyjnych dla ochrony elementów węzła tarcia przed zużywaniem. Stwierdzono, że znaczącą rolę w tym działaniu odgrywa dodatek dialkilo-ditiofosforan cynku, który został wytypowany do prowadzenia testów. Dla wybranych próbek własnych smarów z CNTs dodano zatem dialkilo-ditiofosforan cynku w etapie homogenizacji. Skład wyprodukowanych środków smarnych do testów HFRR, które w pracy oznaczono literami od A do E, przedstawia tabela 8.2.

Tabela 8.2. Zawartość próbki środka smarnego oraz czas trwania testów HFRR

Oznaczenie próbki	Zawartość próbki [% wag.]	Czas trwania testu [min]
A	PAO6	75
B	PAO6+0.5% CNTs	75
C	PAO6+1.5%ZDDP	75
D	PAO6+0.5% CNTs+1.5%ZDDP	75
E	PAO6+0.5% CNTs+1.5%ZDDP	15

Czysty olej bazowy, bez środków powierzchniowo czynnych, został użyty w celu uniknięcia niekontrolowanego i niepożądanego wpływu komercyjnych dodatków olejowych na obserwowane reakcje ZDDP. Właściwości oleju PAO6 użytego we wszystkich testach HFRR przedstawiono w tabeli 8.3.

Tabela 8.3. Właściwości oleju PAO6 użytego jako olej odniesienia i olej bazowy do produkcji badanych kompozycji smarowych

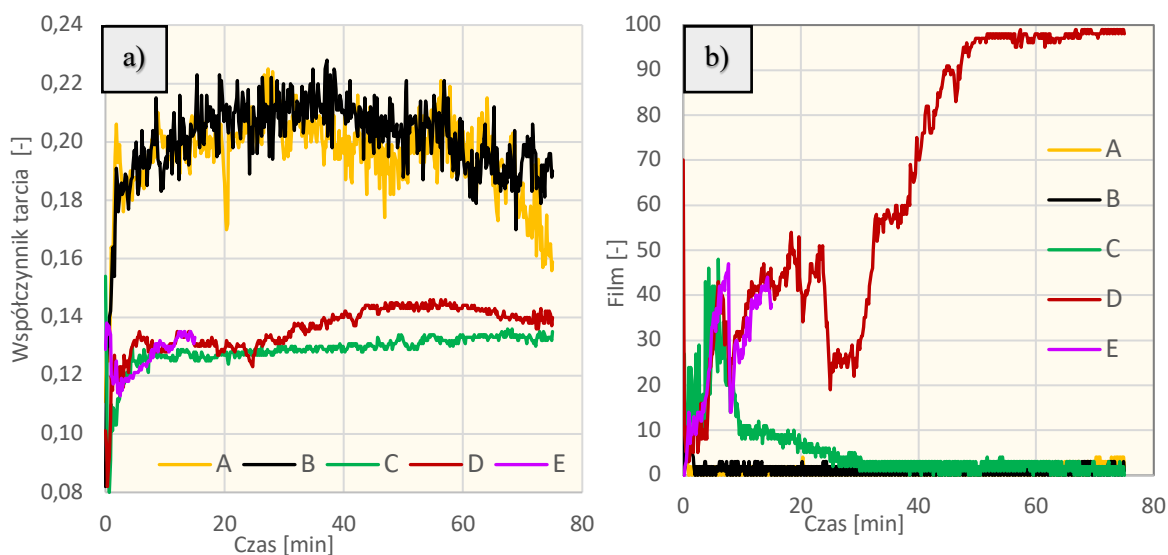
Właściwości		Jednostka	Wartość	Metoda badania
Gęstość w temperaturze 15,6°C		kg/cm ³	0,827	ASTM D4052
Lepkość kinematyczna w temperaturze	100°C	mm ² /s	5,8	ASTM D475
	40°C		31,0	
	-40°C		7800	
Wskaźnik lepkości		-	138	ASTM D2270

Rzeczywiste stężenie MWCNTs zdyspergowanych i nieaglomerowanych nie mogło być dokładnie określone w eksperymencie - nie jest to również konieczne do tego badania, w którym analizowano jakościowy wpływ MWCNTs na reakcje tribochemiczne.

Dla charakterystyki powstałych podczas tarcia trwałych warstw granicznych w śladzie zużycia na płytkach każdy test HFRR został uzupełniony o topografię śladu zużycia, spektroskopię Ramana, obrazowanie SEM i mapowanie EDS.

Wyniki badania ich analiza

Na rysunku 8.3 przedstawiono zmianę współczynnika tarcia i rezystancję elektryczną między powierzchniami tarcia podczas testu HFRR dla czterech środków smarowych, a mianowicie dla oleju bazowego PAO6 (próbka A), PAO6 z 0,5% MWCNTs (próbka B), PAO6 z 1,5% ZDDPs (próbka C) i PAO6 z 0,5% MWCNTs i 1,5% ZDDPs (próbki D i E). Czas badania tribometru został ustalony na 75 minut dla wszystkich próbek z wyjątkiem próbki E, w której test został celowo przerwany po 15 minutach, tworząc materiał do późniejszej spektroskopii, który ujawnił dynamikę powstawania warstwy przeciwzużyciowej. Każde badanie przeprowadzono dwukrotnie, wykazując dobrą powtarzalność (tabela 8.4).



Rys. 8.3. Współczynnik tarcia dynamicznego (a) i rezystancja elektryczna (b) między powierzchniami tarcia mierzone podczas badania HFRR dla próbek A-E [195]

Tabela 8.4. Podsumowanie eksperymentów HFRR [195]

Próbka	Zawartość próbki	Czas testu [min]	Wskaźnik zużycia (kulka) [μm]			Średni współczynnik tarcia dynamicznego [-]			Średnia rezystancja elektryczna (grubość filmu) [%]		
			Próba 1	Próba 2	Średnia	Próba 1	Próba 2	Średnia	Próba 1	Próba 2	Średnia
A	PAO6	75	422	432	427	0.195	0.178	0.187	1.5	3.2	2.3
B	PAO6+CNTs	75	399	404	402	0.201	0.197	0.199	1.5	1.4	1.4
C	PAO6+DDP	75	285	273	279	0.129	0.132	0.131	5.9	7.4	6.6
D	PAO6+CNTs+ZDDP	75	215	208	212	0.136	0.135	0.135	64.5	76.0	70.3
E	PAO6+CNTs+ZDDP	15	189	193	191	0.127	0.132	0.129	28.0	35.1	31.6

Próbki A i B wykazują prawie identyczny, stosunkowo duży współczynnik tarcia o średniej wartości około 0,2 co zostało uwidocznione na rysunku 8.3(a). Znacznie mniejsze tarcie zaobserwowano dla próbek C i D, przy średniej wartości zaledwie około 0,13. Na rysunku 8.3(b) przedstawiono rezystancję elektryczną mierzoną między powierzchniami tarcia, która monotonicznie koreluje z grubością warstwy AW.

Zgodnie z oczekiwaniami warstwa AW miała znikomą grubość dla próbek A i B. Grubość warstwy AW w próbce C szybko rosła początkowo do 40% po 5 minutach, ale potem spadła do prawie zera po 30 minutach dalszego testowania. Dla próbki zawierającej MWCNTs (próbka D) zaobserwowano znacznie wytrzymalszą warstwę AW, przy czym stabilizowała się ona przy dużej grubości (100%) dopiero po około 50 min. Na podstawie parametrów zmierzonych podczas testów można jednoznacznie stwierdzić, że MWCNTs nie mogły zapewnić znaczącej poprawy, gdy dodawano je do oleju bazowego PAO jako jedyny dodatek. Wręcz przeciwnie, MWCNTs wykazały wyraźnie widoczne działanie tribologiczne w tym samym oleju wzbogaconym ZDDPs, gdzie MWCNTs promowało tworzenie grubszej warstwy AW, która była nieporównywalnie grubsza od tej utworzonej, gdy ZDDPs działał bez MWCNTs jako dodatku.

Analizując dynamikę zużycia i proces osadzania warstwy AW należy zauważyć, że w testach HFRR obciążenie ustawione na początku eksperymentu pozostaje stałe, określając stałą siłę, która dociska wibrującą kulkę do płytki. Podczas testów HFRR powierzchnia styku kulki z płytką zwiększa się z powodu zużycia, obniżając w ten sposób lokalne ciśnienie styku — parametr, który należy uznać za krytyczny dla osadzania warstwy AW. Istnieje minimalne ciśnienie kontaktowe, które jest niezbędne do wytworzenia wystarczającej energii pozwalającej na rozkład cząsteczek ZDDP, który inicjuje tworzenie warstwy AW. I odwrotnie: nie należy przekraczać określonego maksymalnego ciśnienia kontaktowego, ponieważ tłumiliby to osadzanie się produktów rozkładu cząsteczek ZDDP na powierzchni metalu.

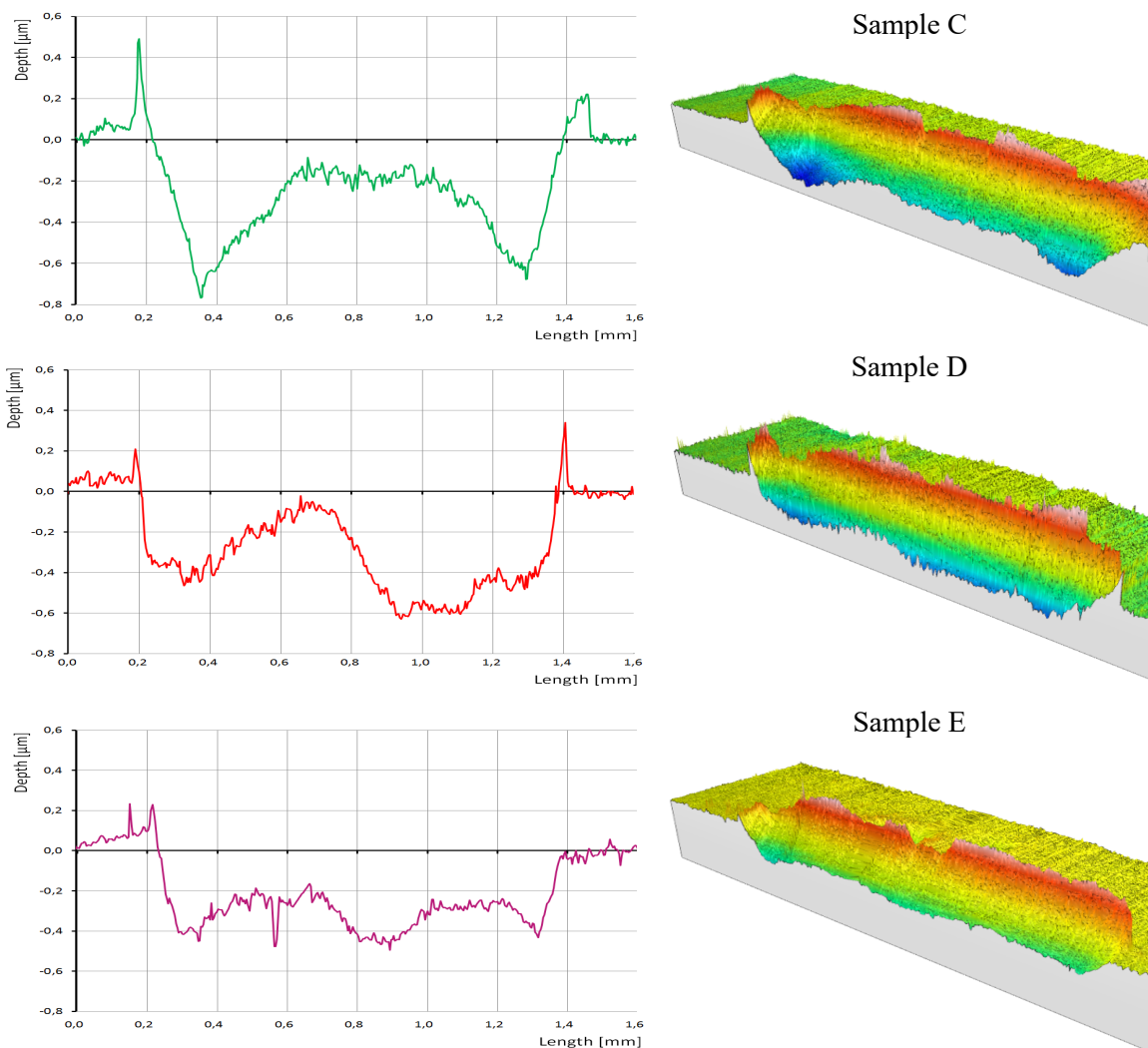
Postawiono hipotezę, że obecność MWCNTs rozszerzyła przedział tworzenia warstwy AW w kierunku niższych ciśnień kontaktowych, wspierając transfer energii wytwarzanej w procesie tarcia na powierzchni metalu do objętości oleju, gdzie można zainicjować reakcje tribochemiczne ZDDP. Z powodu zużycia i zmniejszającego się ciśnienia kontaktowego warstwa AW zaobserwowana w próbce C podczas pierwszych kilku minut testu HFRR została usunięta po 30 minutach. W tych samych warunkach tarcia, MWCNTs rozproszone w oleju doprowadziły do utworzenia niezwykle grubej warstwy AW (próbka D, rysunek 8.3 (b)), co znacznie zmniejszyło zużycie zmierzone na koniec eksperymentu (tabela 8.4).

Ze względu na doskonałą powtarzalność testu HFRR (tabela 8.4) do dalszej charakterystyki śladów zużycia brano pod uwagę tylko próbki z próby 1.

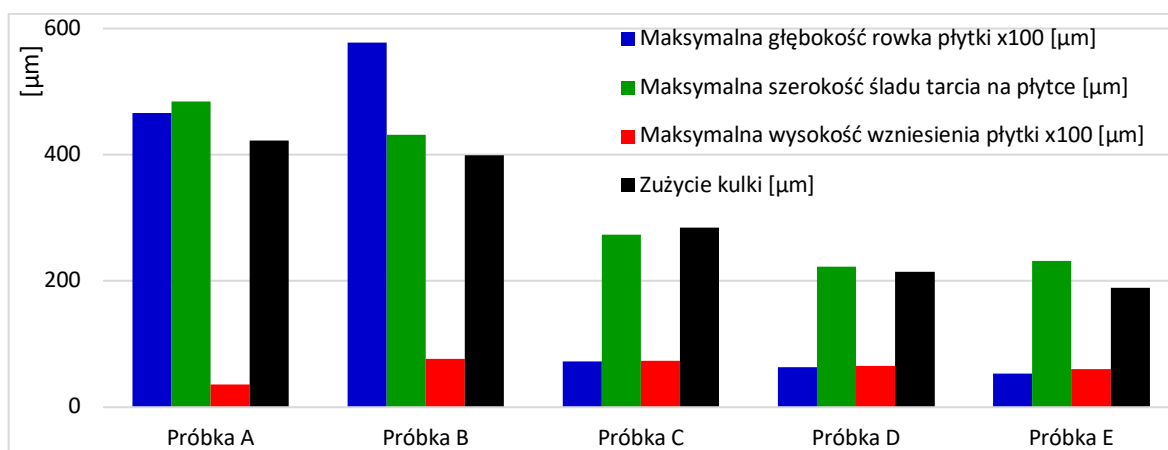
Rysunek 8.5 przedstawia przegląd parametrów opisujących zużycie badanych próbek HFRR. Dla każdej płytki po testach HFRR zdefiniowano rowek (powierzchnia poniżej poziomu neutralnego płytki)

i wzniesienie wokół niego (powierzchnia powyżej poziomu neutralnego płytki) utworzone przez kulę przesuwającą się po powierzchni płytki. Próbki A i B charakteryzują się szerokimi i głębokimi rowkami (rysunek 8.5), w przeciwieństwie do próbek C, D i E, które smarowano olejem zawierającym ZDDP.

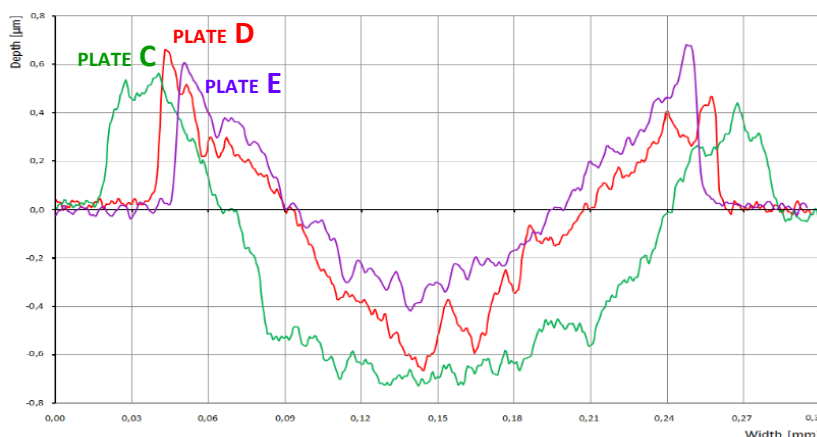
Rysunek 8.4 przedstawia pomiary za pomocą profilometru dotykowego, które potwierdzają, że dodatki smarne znacząco wpłynęły na topografię rowka. Bardziej strome zbocza obserwowano w obecności ZDDPs jako jedyne dodatku (próbka C), podczas gdy dodanie CNTs (próbki D i E) spowodowało wyższe szczyty krawędzi, które są wyraźnie widoczne na rysunku 8.6, który pokazuje poprzeczne środkowe ślady rowków dla próbek C, D i E. Obecność CNTs w oleju wzbogaconym ZDDP spowodowała zauważalne zmniejszenie zużycia (próbka D w porównaniu z C, rysunek 8.6), przy czym zużycie wystąpiło głównie podczas pierwszej minuty testu HFRR, kiedy powstawanie warstwy AW było niestabilne (porównanie próbek D z E). Odpowiada to zużyciu mierzonemu dla kulki i płytki, przedstawionemu na rysunku 8.5. Ze względu na większe zużycie, jakie zaobserwowano dla próbki C, powierzchnia styku kulki z płytką wzrosła, obniżając w ten sposób średnie ciśnienie styku. Prawdopodobnie był to powód degradacji warstwy AW, która zaczęła się gwałtownie po pierwszych 10 minutach testu HFRR (rysunek 8.3). Natomiast mniejsze zużycie obserwowane dla próbki D zawierającej MWCNTs i odpowiednio wyższe średnie ciśnienie styku skutkowało powstaniem grubej warstwy AW.



Rys. 8.4. Wzdłużny centralny ślad toru tarcia, mierzony za pomocą profilometru dotykowego (po lewej stronie) oraz odpowiadający mu obraz topografii 3D uzyskany z wielu śladów wzdłużnych; dla wszystkich przedstawionych próbek zastosowano jednolity pasek skali i przypisanie kolorów [195]

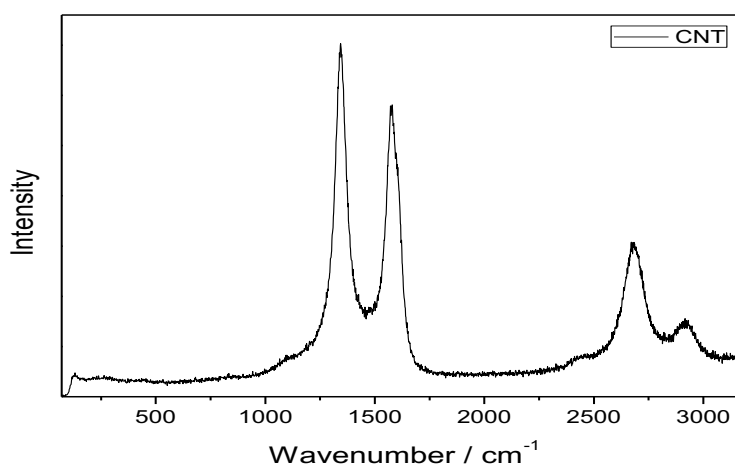


Rys. 8.5. Kluczowe parametry opisujące zużycie ciernie próbek A-E (zgodnie z tabelą 8.4) [195]



Rys. 8.6. Poprzeczne ślady toru tarcia mierzone za pomocą profilometru dotykowego dla próbek C, D i E [195]

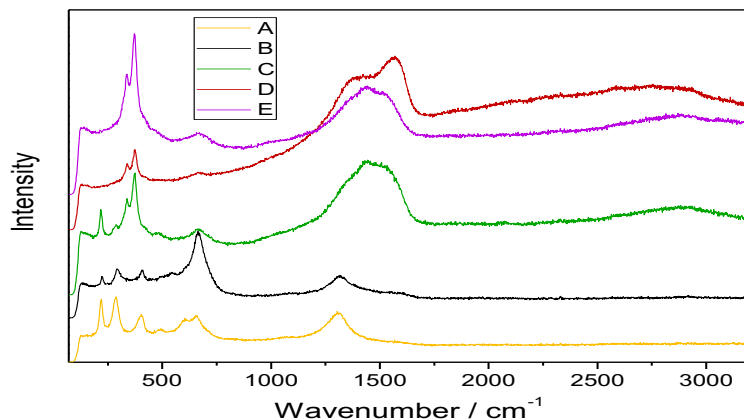
W celu dalszego wyjaśnienia tych wniosków przeprowadzono spektroskopię Ramana. Rysunek 8.7 przedstawia widmo Ramana uzyskanego dla materiału sypkiego MWCNTs, który został użyty jako dodatek do oleju w tym badaniu. Najsilniejszy sygnał Ramana zaobserwowano przy 1344, 1576, 2682 i 2917 cm^{-1} , gdzie dwa pierwsze pasma reprezentują tryby D i G CNTs.



Rys. 8.7. Widmo Ramana materiału sypkiego CNTs stosowane jako dodatki do oleju [195]

Na rysunku 8.8 przedstawiono widma Ramana dla wszystkich próbek, mierzone w torach tarcia. W obu próbkach A i B nie zaobserwowano pasm rozciągających C-H w zakresie 2750-3000 cm^{-1} . Przedziały D i G specyficzne dla CNTs (występujące przy 1340-1600 cm^{-1}) nie zostały znalezione dla

płytki B, która była smarowana olejem bazowym wzbogaconym CNT. Wyjaśnia to brak MWCNTs lub pozostałości węgla w torze ciernym próbki B. Dla próbek C, D i E zaobserwowano pasmo o wysokiej intensywności w zakresie 1300-1600 cm^{-1} , pasmo to jest związane z obecnością amorficznego węgla. W przypadku tych próbek zaobserwowano również drgania węglowodorów (2850-3000 cm^{-1}).



Rys. 8.8. Widma Ramana zarejestrowane ze śladów tarcia na próbkach płyt A, B, C, D i E [195]

W tabeli 8.5 zestawiono położenie pasm Ramana, ich pochodzenie i odpowiednie odniesienia do literatury.

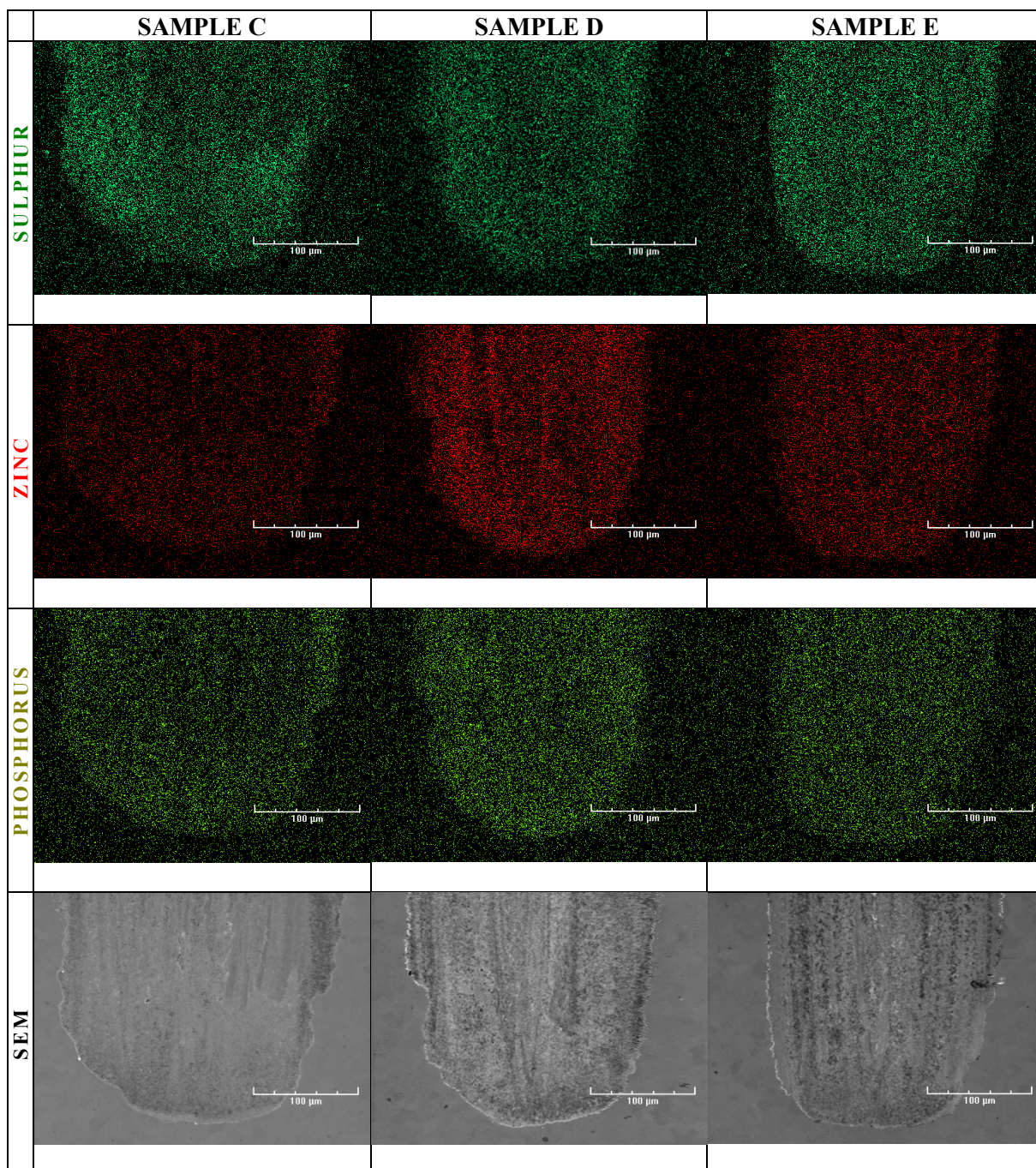
Tabela 8.5. Podsumowanie eksperymentów Ramana

A	B	C	D	E	Przypisanie	Literatura
Liczba falowa / cm^{-1}						
286	294	286			FeO	[187, 188]
		337	338	336	FeS ₂	[189, 187]
		373	374	372	FeS ₂	[189, 187]
494					α -Fe ₂ O ₃	[187]
599					α -Fe ₂ O ₃	[187]
659	668	669	662	663	Fe ₃ O ₄	[187-190]
	1091				CaCO ₃	[189]
1307	1317				γ -FeOOH	[188]
		1362		1354	Carbon	[189]
	1554	1545			γ -Fe ₂ O ₃	[189]
			1571	1575	Carbon	[189]
			2740	2720	C-H	[189]
		2877			C-H	[189]
			2930	2933	C-H	[188, 189]

Spektroskopia EDS

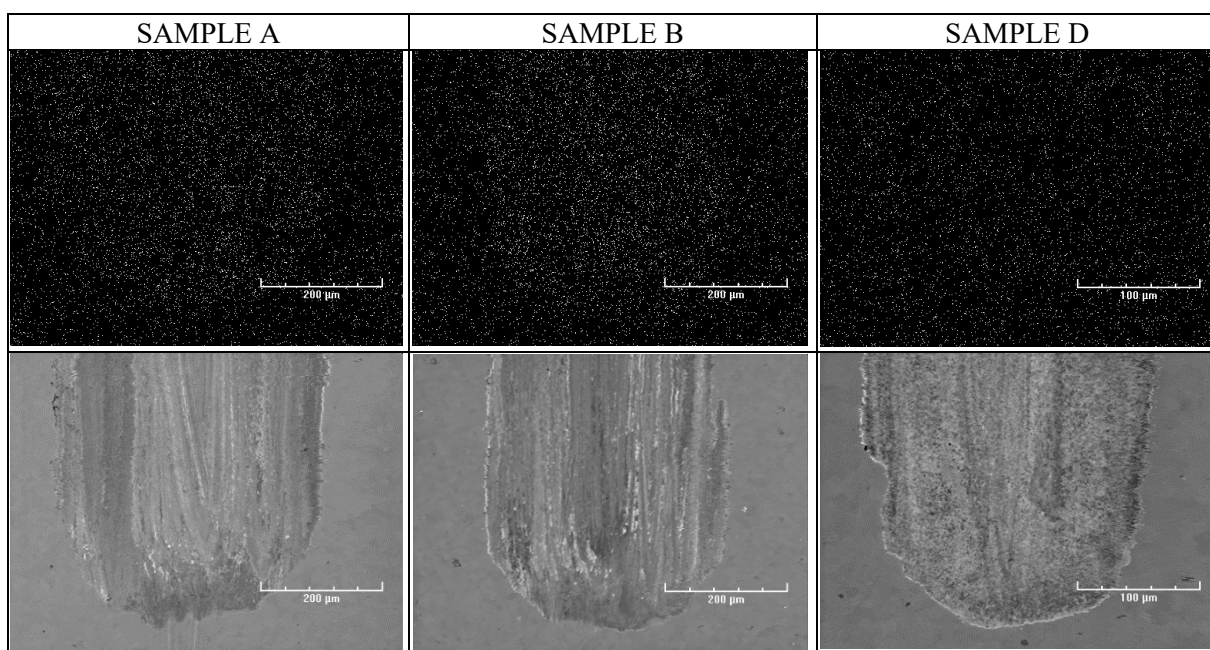
Wykonano spektroskopię rentgenowską rozproszoną energią (EDS) w celu mapowania próbek (rysunek 8.9) i identyfikacji osadów elementarnych. Zgodnie z oczekiwaniami osady fosforu (P), siarki (S) i cynku (Zn) znaleziono w torach ciernych na wszystkich płytkach smarowanych olejem zawierającym ZDDP (próbki C, D i E). Skład pierwiastkowy osadów silnie zależał od obecności CNTs

w oleju. Dodanie MWCNTs zwiększyło stężenie Zn i P w próbce D, co jest wyraźnie widoczne w porównaniu z próbką C. W przeciwieństwie do tego, tor tarcia w próbce C, który był smarowany olejem bez nanorurek, wykazał wzmocniony sygnał S. Powstawanie warstwy AW w oleju zawierającym CNTs ujawnia swoją dynamikę po porównaniu wyników EDS, uzyskanych dla próbki E wyprodukowanej po 15 minutach testu tribometru i dla próbki D, która przebiegała w pełnym wymiarze czasu, a mianowicie 75-minutowego testu HFRR. W pierwszym etapie tarcia uzyskano silne osady siarki (próbka E), które następnie tłumiono przez cynk (próbka D). W porównaniu z dynamiką zużycia podczas badania tribometru można stwierdzić, że silne osady Zn powstały tylko w obecności MWCNTs najefektywniej zmniejszają zużycie powierzchni trących (porównanie próbki D i E na rysunkach 8.4 - 8.6).



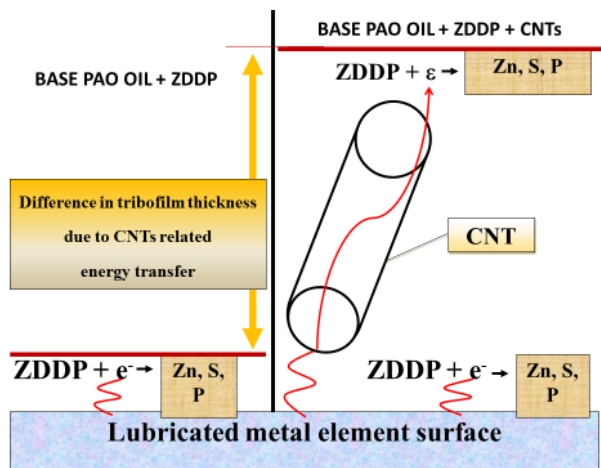
Rys. 8.9. Spektroskopia dyfrakcyjna elektronów (EDS) sygnał dla siarki, cynku i fosforu w torach tarcia płytek próbki C, D i E, i odpowiednich obrazów SEM (dolny rząd) [195]

W próbkach A i B zaobserwowano słaby sygnał węglowy, ale w próbkach C, D i E nie zaobserwowano zwiększonego sygnału węglowego (rysunek 8.10). Prawdopodobnie wynika to z tego, że MWCNTs może ujawnić bezpośrednie działanie tribologiczne, które zostało szeroko opisane w literaturze, chociaż działanie to może być nieefektywne w pewnych warunkach tarcia, takich jak testy HFRR przedstawione w niniejszej pracy. Przeciwnie, w powyższych warunkach MWCNTs działają pośrednio, wywołując silny efekt synergiczny z ZDDP, które są dodawane do oleju bazowego. Analiza dynamiki zużycia i powstawania osadów potwierdza teorię, która koncentrowała się na roli transferu energii w CNTs. Stwierdzono, że zaobserwowana synergia ZDDP-CNTs jest możliwa dzięki lepszemu przenoszeniu energii elektrycznej, która jest generowana w mechanicznych pojedynczych punktach styku chropowatości powierzchni tarcia i rozprawdzana wzdłuż osi CNTs w objętości filmu olejowego. Wreszcie, pośrednia rola przeciwzużyciowa CNTs polega na rozszerzeniu zakresu przestrzennego endotermicznych reakcji tribochemicznych standardowych dodatków olejowych, takich jak ZDDP, które stymulują tworzenie na powierzchni metalu grubej warstwy AW.



Rys. 8.10. Sygnał węglowy EDS w torach ciernych płytek próbki A, B i D (na górze), i odpowiednich obrazów SEM (dolny rząd) [195]

Mechanizm tworzenia grubej warstwy AW z udziałem CNT jest pokazany na rysunku 8.11.



Rys. 8.11. Idea wpływu uporządkowanych CNTs na proces tworzenia grubej warstwy AW

W standardowym oleju odległość penetracji elektronów o niskiej energii emitowanych przez smarowaną powierzchnię jest niewielka, dzięki czemu mogą one inicjować reakcję dodatków smarnych (np. ZDDP) tylko w bardzo bliskiej odległości od powierzchni metalu. W rezultacie warstwa ochronna AW jest stosunkowo cienka i krucha. CNT, ze względu na wydłużony kształt i wysoką przewodność cieplną i elektryczną, pośredniczy w przenoszeniu energii uwalnianej w mechanicznych kontaktach pojedynczych punktach na powierzchnię metalu, prowadząc ją w ten sposób z dala od tej powierzchni. Stąd energia ta jest rozpraszana w większej objętości oleju, co zwiększa region, w którym mogą być aktywne reakcje endotermiczne i ostatecznie prowadzi do powstania grubej warstwy AW.

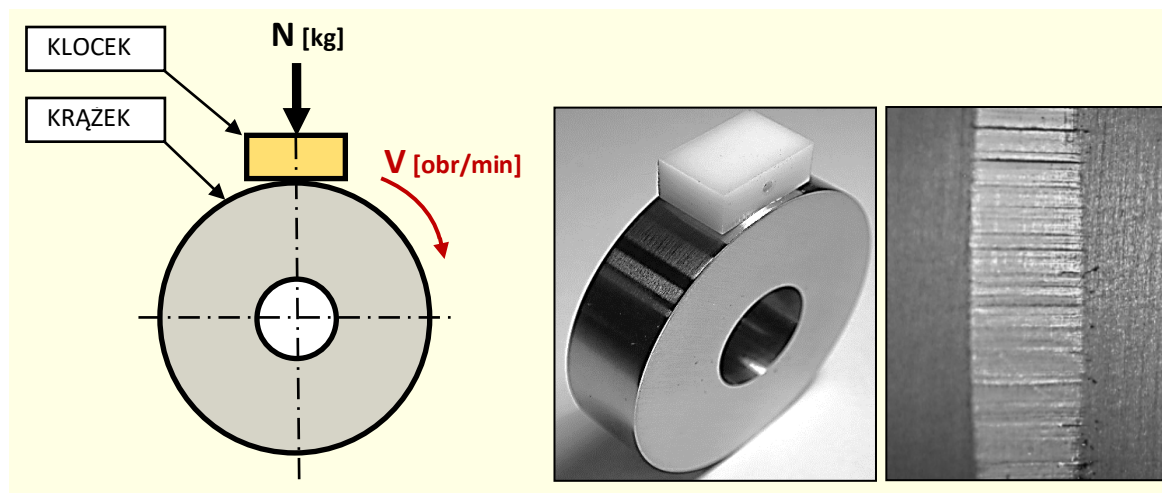
8.2. Badanie właściwości eksperymentalnych smarów na tribometrze Amslera

Materiały i metodyka badania

Porównawcze testy badanych kompozycji smarowych przeprowadzono za pomocą maszyny tarciovo-zużyciowej typu Amsler A-135 znajdującej się w laboratorium Politechniki Poznańskiej. Badania wykonano w styku ślizgowym z ruchem obrotowym zgodnie z normą PN-82/H-04332 [184].

Zasada przeprowadzonego badania polegała na tym, że w tych samych warunkach pracy (obciążenie i prędkość) oraz z wykorzystaniem jednakowych węzłów ciernych (próbka i przeciwpróbka) zostały wprowadzone do strefy tarcia środki smarne na bazie CNTs o różnych formułach i kompleksowy smar litowy. Dla oceny właściwości tribologicznych skojarzenia trącego w obecności badanych środków smarowych w czasie badań rejestrowano siłę tarcia.

W testach zastosowano układ klocek–krążek. Węzeł cierny układu składał się z wirującego pierścienia cylindrycznego (przeciwpróbki), do powierzchni którego była dociskana prostokątna nieruchoma próbka. Pierścienie użyte w testach zostały wykonane z hartowanej stali typu AISI4130. Prędkość obrotowa pierścienia cylindrycznego we wszystkich testach była w przedziale od 115 do 160 obr/min. Dla obciążenia węzła tarcia użyto układu obciążający stanowisko, który wywoływał stały nacisk z określoną siłą w prostym kierunku do badanej próbki. Schemat układu klocek–krążek przedstawiono na rysunku 8.12.



Rys. 8.12. Kinematyka pary ślizgowej typu klocek–krążek w tribometrze Amsler. Widok próbki i przeciwpróbki oraz zarysowana powierzchnia próbki po testach

Elementy testowe w kształcie prostokątów zostały wycięte metodą mechaniczną z dostępnych w handlu polimerów. Z uwagi na korzystne charakterystyki tribologiczne oraz własności fizykochemiczne polimery są szeroko stosowane w konstrukcji ślizgowych elementów maszyn. Dla następných testów tribologicznych jako materiał próbki został wytypowany polietylen (PE), polioksymetylen (POM) i poliamid-6 (PA6). Widok polimerowej próbki i przeciwpróbki stalowej

użytych w badaniach przedstawiono na rysunku 8.12. Wszystkie próbki i przeciwpróbki przed przystąpieniem do testów zostały poddane odłuszczeniu w rozpuszczalniku organicznym (aceton).

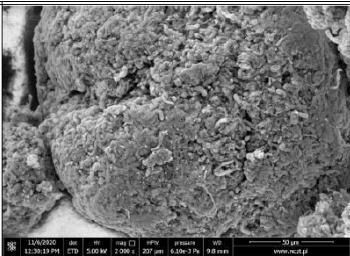
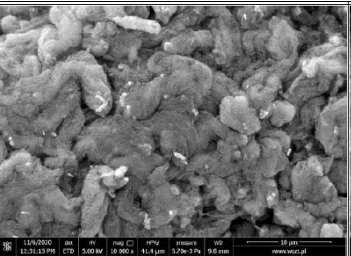
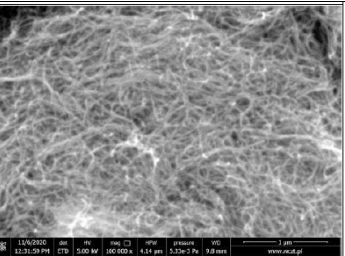
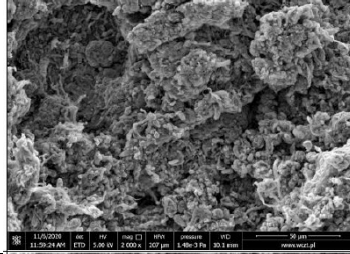
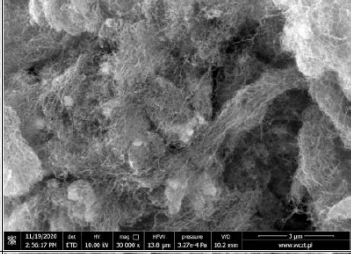
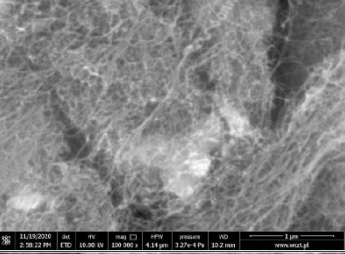
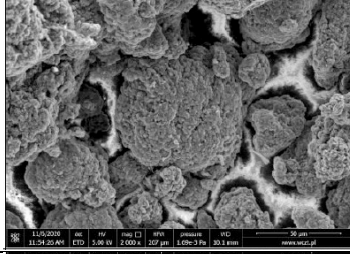
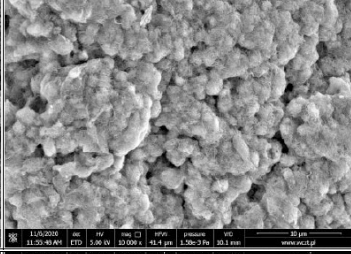
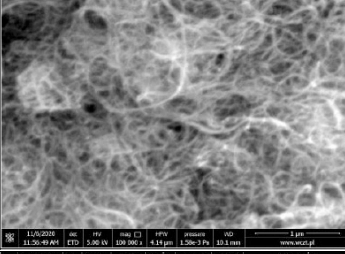
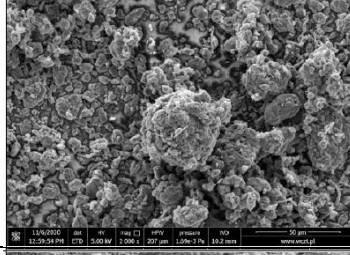
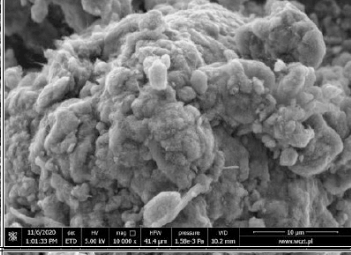
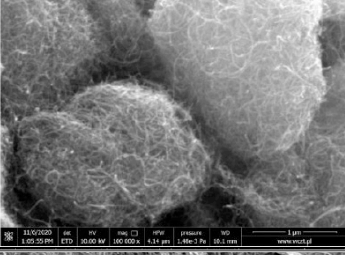
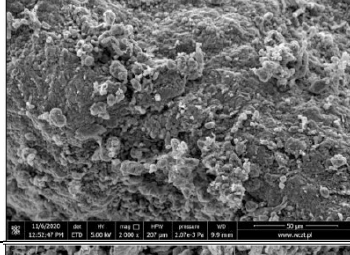
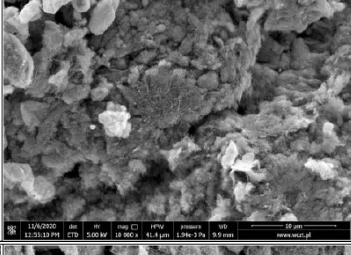
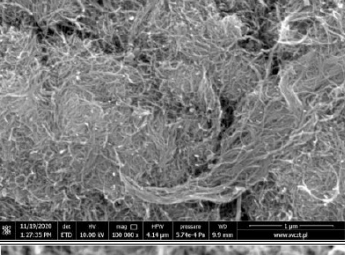
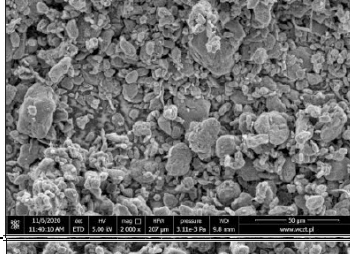
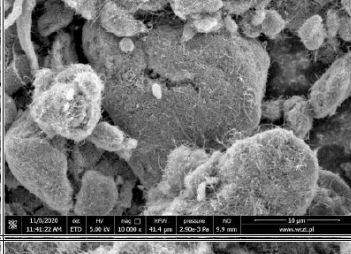
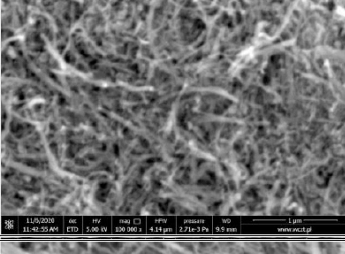
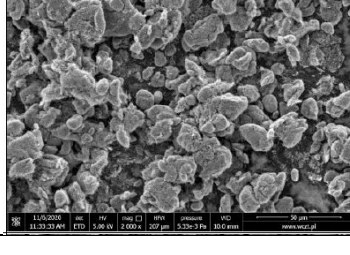
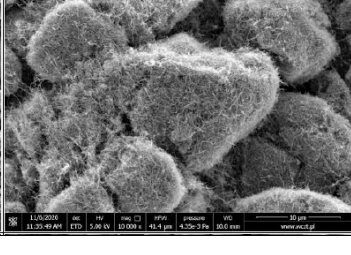
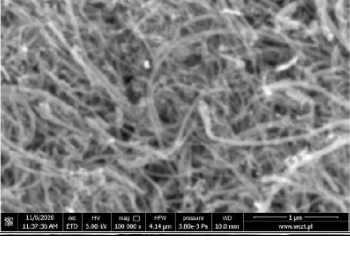
Ze względu na skład eksperymentalnych smarów badania na tribometrze Amsler wykonano w dwóch etapach. W pierwszym eksperymencie przygotowano i zbadano smary, które powstały przez użycie CNTs jako zagęszczacza dla oleju i innych cieczy alternatywnych, natomiast w kolejnym etapie przetestowano smary wzbogacone CNTs.

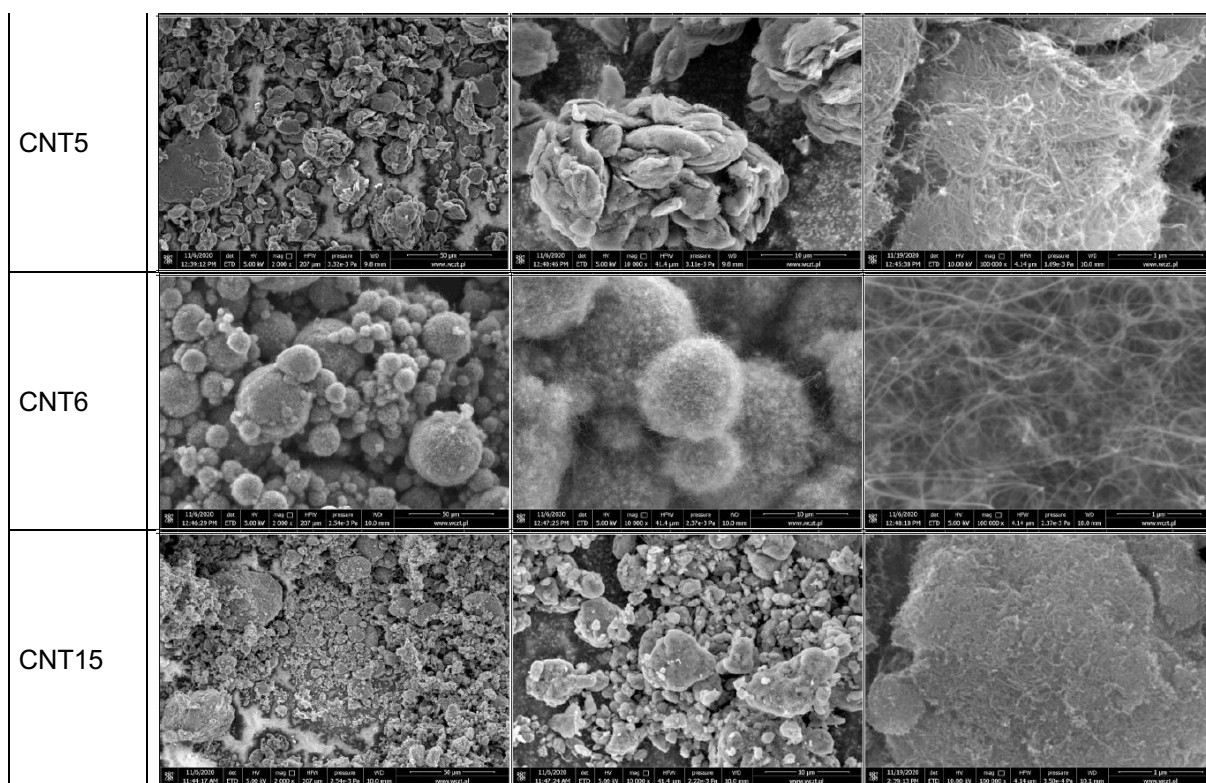
Dla modelowania testowych środków smarowych użyto CNTs o różnej strukturze i wymiarach, które zostały wyprodukowane przez różnych komercyjnych producentów. W celu łatwiejszej identyfikacji użytych CNTs przypisano im oznaczenia według tabeli 8.6.

Tabela 8.6. CNTs użyte w produkcji testowych środków smarowych

Oznaczenie CNT	Producent	Etykieta produktu	Średnica [nm]	Długość [μm]	Powierzchnia właściwa [m^2/g]
CNT1	Nanocyl, Sambreville, Belgium	NC 7000	9.5	1.5	300
CNT17	Nanocyl, Sambreville, Belgium	NC 7000 oczyszczone od Al_2O_3 (partia 1)	9.5	1.5	295
CNT16	Nanocyl, Sambreville, Belgium	NC 7000 oczyszczone od Al_2O_3 (partia 2)	9.5	1.5	213
CNT9	Cheap Tubes Inc. Grafton, VT, USA	MWCNT >95%	<8	0.5...2.0	273
CNT8	Cheap Tubes Inc. Grafton, VT, USA	MWCNT >95%	<8	10...30	261
CNT14	Cheap Tubes Inc. Grafton, VT, USA	MWCNT >95%	>50	0.5...2.0	110
CNT13	Cheap Tubes Inc. Grafton, VT, USA	MWCNT >95%	>50	10...20	84
CNT5	NanoLab Waltham, MA, USA	PD15 L1-3	15	1...3	231
CNT6	NanoLab Waltham, MA, USA	PD15 L5-20	15	5...20	220
CNT15	Cheap Tubes Inc. Grafton, VT, USA	SWCNT 40% / DWCNT 60%	1-4	5...30	340

Użyte CNTs są dobrze widoczne w SEM o wysokiej rozdzielczości przy powiększeniu 100 000 X i wyższym, a obrazy pozwalają na wstępną ocenę czystości CNTs, defektów sieci krystalicznej (widocznych jako kolanka) i stopnia splątania. Celowo dodano obrazy SEM uzyskane przy powiększeniu 2 000 X i 10 000 X, pokazujące fundamentalne różnice w formie aglomeratów zwykle pomijanych w klasycznym podejściu do tworzenia środków smarowych. Cienkie i długie SWCNTs mają tendencję do tworzenia wyrównanych wiązek. Natomiast grube MWCNTs tworzą przestrzennie nieuporządkowane, splątane sieci.

Oznaczenie CNT	Powiększenie		
	2 000 X	10 000 X	100 000 X
CNT1			
CNT17			
CNT16			
CNT9			
CNT8			
CNT14			
CNT13			

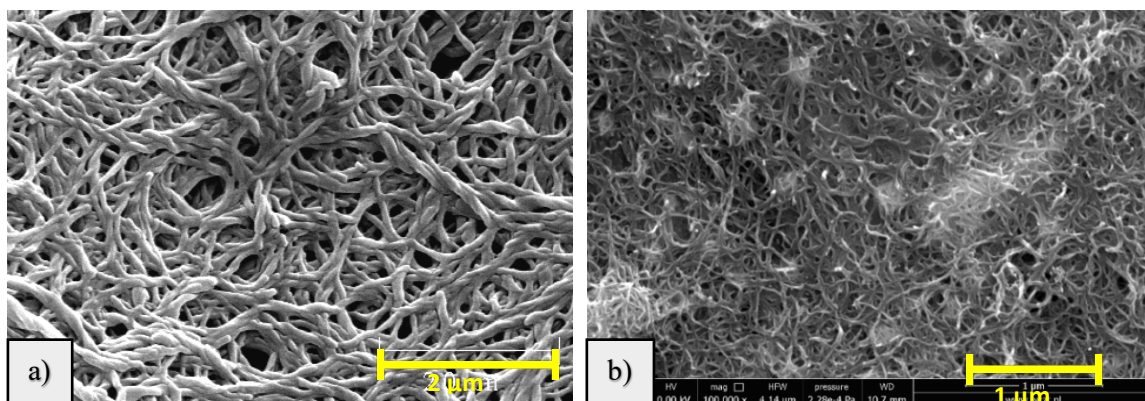


Rys. 8.13. Porównanie CNTs użytych do modelowania testowych środków smarowych - obrazy SEM uzyskane przy różnych powiększeniach

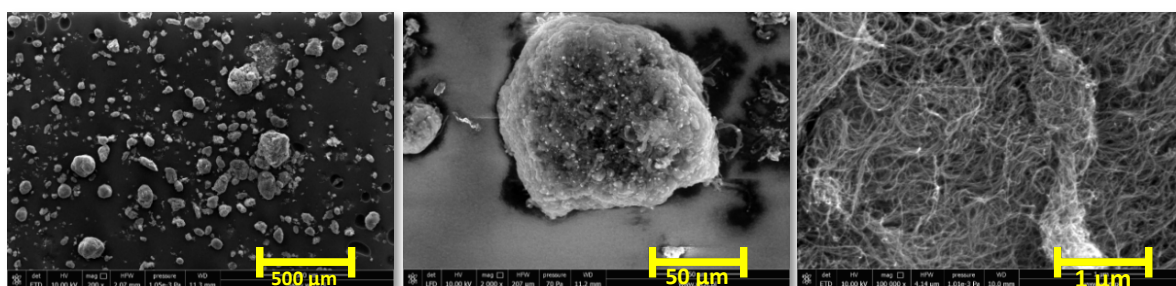
8.2.1. Eksperymentalne smary na bazie CNTs

Smar na bazie CNTs uzyskano przypadkowo podczas testów silnika spalinowego w laboratorium Politechniki Poznańskiej i został opisany w pracy [153]. Ustalono doświadczalnie, że dodanie do oleju CNTs w stężeniu 1% lub większym prowadzi do zmiany stanu skupienia oleju, który przybiera konsystencję smaru plastycznego. Smar powstały przez użycie CNTs jako zagęszczacza dla oleju ma strukturę podobną do klasycznego smaru litowego (rysunek 8.14). Jednak zawartość CNTs może nadać smarowi korzystne cechy takie jak zwiększona przewodność cieplna i elektryczna. Oprócz wyżej zaznaczonych zalet wyprodukowany smar można dość dowolnie modyfikować, dodając nanorurki węglowe o różnej morfologii lub inne nanomateriały węglowe jak na przykład fulereny czy grafen.

Przeanalizowano zastosowanie olejów bazowych do produkcji szerokiej gamy środków smarowych o najwyższych parametrach jakościowych. Na podstawie wniosków wynikających z analizy, ze względu na uniwersalność i spełnienie wymagań nowoczesnych silników spalinowych można stwierdzić, że największe zastosowanie znalazły oleje syntetyczne. Do produkcji testowych środków smarowych wytypowano syntetyczny olej silnikowy CASTROL RS 10W/60, użyto również glikol propylenowy i wodę destylowaną. Zmodelowane środki smarowe porównano z komercyjnie dostępnym smarem Mobil Mobilux EP2, który posłużył jako odniesienie. W testach wykorzystano MWCNTs Nanocyl NC 7000 o strukturze splecionej, produkowany w ilościach przemysłowych metodą katalityczno-chemicznego osadzania z fazy gazowej. Według danych producentów powierzchnia właściwa CNTs wynosiła od 250 do 300 m²/g, a zawartość węgla przekraczała 90%. Ich średnia średnica i długość wynosiły odpowiednio 9,5 nm i 1,5 μm, zostały one przedstawione na rysunku 8.15. Metoda używana przy produkcji wyżej zaznaczonych CNTs wymaga udziału katalizatora - nanoziaren tlenku glinu (Al₂O₃), które zanieczyszczają produkt. Dla modelowania smarów testowych wykorzystano również MWCNTs Nanocyl NC 7000 oczyszczone od tlenku glinu.



Rys. 8.14. Porównanie struktury klasycznego smaru litowego (a) i smaru wyprodukowanego z oleju i CNTs (4% MWCNT, homogenizacja ultradźwiękowa, czas ekspozycji na ultradźwięki: 80 sekund) (b); obraz uzyskany za pomocą mikroskopu SEM



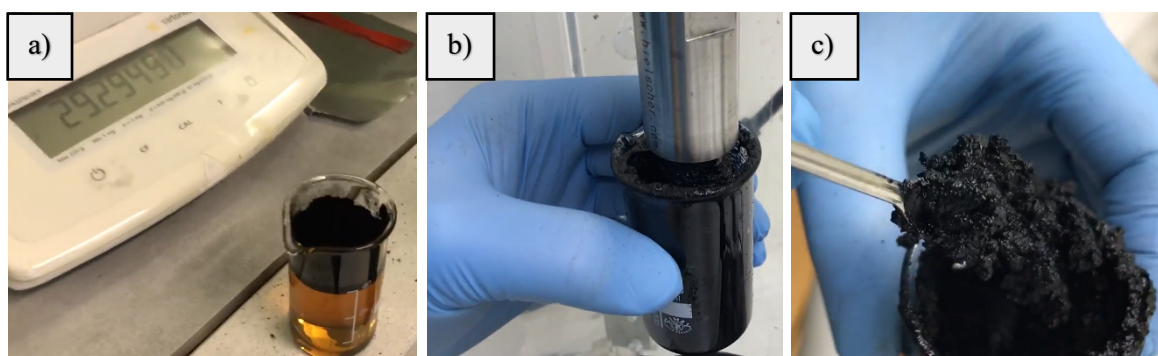
Rys. 8.15. CNTs NC7000™ produkcji Nanocyl; obraz uzyskany za pomocą mikroskopu SEM

CNTs cechują się wyjątkowo dużą wartością parametru „aspect ratio” to jest stosunku powierzchni do objętości. Rozwinięta powierzchnia sprawia, że nanorurki mają naturalną tendencję do tworzenia aglomeratów (rysunek 8.15). Obraz uzyskany za pomocą mikroskopu SEM umożliwia obserwację utworzonych aglomeratów oraz wstępne oszacowanie ich rozmiarów.

Tworzenie aglomeratów CNTs w oleju i innych cieczach alternatywnych jest jedną z głównych przeszkód na etapie produkcji smaru. Stopień dyspersji/aglomeracji CNTs zależy od stężenia, rodzaju nanorurek, czasu oraz stosowanych metod homogenizacji itd. Aby zminimalizować ten problem i uzyskać zadowalający stopień dyspersji CNTs w próbkach środka smarowego do badań tribologicznych, przeprowadzono badania, które miały na celu ocenę wpływu rodzaju CNTs na mechanizm dyspersji/aglomeracji. Taki sposób badania umożliwił wytypowanie rodzaju CNTs, które pozwolą na uzyskanie homogenicznej mieszaniny bez aglomeratów lub z ich najmniejszymi ilościami.

W warunkach laboratoryjnych utworzono różne kompozycje smarowe poprzez doprowadzenia do wytypowanego oleju, glikolu propylenowego i wody destylowanej odpowiedniej ilości nanomateriałów węglowych i późniejszej homogenizacji tych składników.

Odważoną porcję oleju i nanorurek mieszano dużym pinem przez 80 sekund przy mocy 250 W używając ultradźwiękowego homogenizatora UP400St. Czas mieszania $t = 80$ sekund został ustalony doświadczalnie według kryterium równomiernego rozkładu nanorurek w nośniku plastycznym (po zagęszczeniu). Równomierność tą oceniono wzrokowo, porównując tworzoną kompozycję pod mikroskopem optyczny o dużym powiększeniu po 20, 40 i 80 sekundach mieszania. Uzyskany smar według przyjętej technologii cechuje się stabilnością, bez efektu reaglomeracji, efektów rozwarstwiania, lokalnego zagęszczania itp.



Rys. 8.16. Powstanie smaru przez użycie CNTs jako zagęszczacza dla oleju: olej i CNTs (a), homogenizacja ultradźwiękowa (b), smar testowy (c)

Dla wyprodukowanych środków smarnych przypisano oznaczenia od S1 do S5, szczegółowy skład których przedstawiono w tabeli 8.7.

Tabela 8.7. Skład środków smarnych użytych w pierwszym eksperymencie na tribometrze Amsler

Oznaczenie środka smarnego	Skład środka smarnego
S0	smar Referencyjny - Mobil Mobilux EP2
S1	olej silnikowy CASTROL RS 10W/60 + 3% NC 7000 oczyszczone od Al ₂ O ₃ (partia 1)
S2	glikol propylenowy + 3% NC 7000
S3	glikol propylenowy + 3% NC 7000 oczyszczone od Al ₂ O ₃ (partia 1)
S4	woda destylowana + 3% NC 7000
S5	smar Mobil Mobilux EP2 + 0,1% NC 7000

Wyniki badań i ich analiza

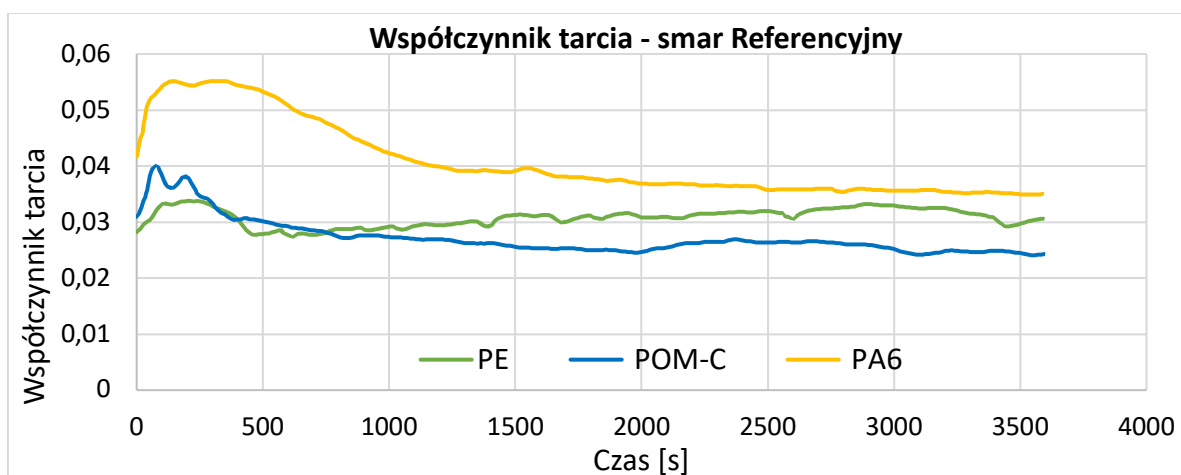
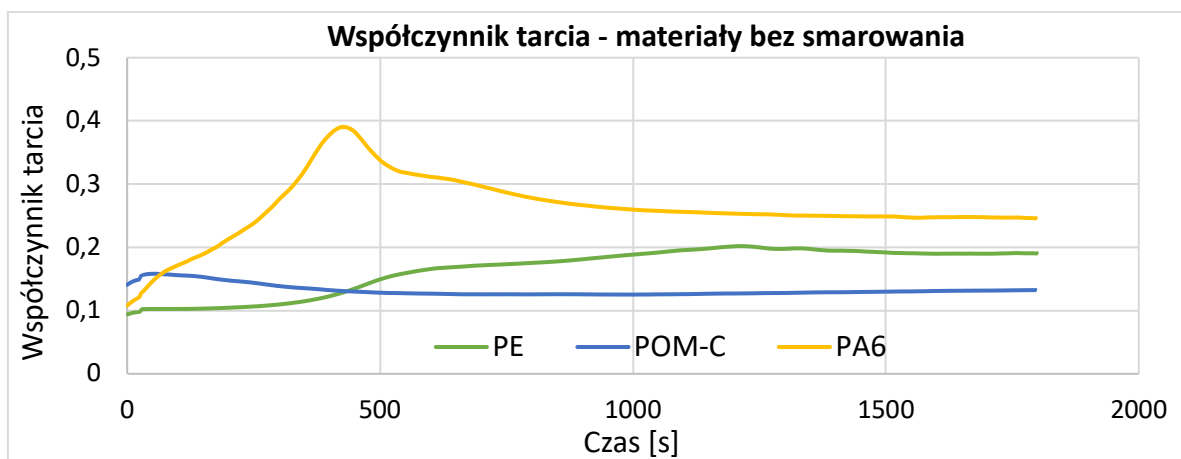
Badania rozpoczęto przeprowadzeniem wstępnych testów elementów ciernych bez smarowania. Głównym celem było określenie współczynnika tarcia próbek z polietyleny, polioksymetyleny i poliamidu-6, stosowanych jako składniki cierne w badaniach. Jako materiał przeciwpróbki dla wszystkich badanych materiałów stosowano stal hartowaną typu AISI4130. Pierścienie użyte w testach miały średnicę zewnętrzną 35 mm raz szerokość 9 mm. Czas pracy węzła ciernego był jednakowy dla każdej próbki.

Wstępne badania przeprowadzono na tribometrze Amsler przy następujących parametrach:

- obciążenie: 500 N,
- obroty przeciwpróbki (krążka): 160 obr/min,
- średnica zewnętrzna przeciwpróbki: 35 mm,
- szerokość przeciwpróbki: 9 mm
- czas biegu: 1800 s,
- warunki współpracy powierzchni parach trących: bez smarowania.

Podczas badań mierzono siłę tarcia – wartość, którą wykorzystano przy obliczeniu współczynnika tarcia. Wyniki badań tarcia próbek bez smarowania przedstawiono na rysunku 8.17.

Przy tych samych parametrach przeprowadzono przedłużone 60-minutowe testy, w których zastosowano referencyjny smar oznaczony według tabeli 8.7 jako S0. Przed rozpoczęciem testu tarcia wprowadzono smar (0,2 ml) przez pokrycie powierzchni pierścienia warstwą smaru. Współczynnik tarcia próbek w obecności smaru referencyjnego przedstawiono na rysunku 8.17.



Rys. 8.17. Współczynnik tarcia bez smarowania (z góry) i w obecności smaru referencyjnego (z doły) – materiały: polietylen (PE), polioksymetylen (POM-C) i poliamid-6 (PA6)

Spośród materiałów porównawczych najniższą wartością współczynnika tarcia charakteryzował się polioksymetylen, jednak dopiero po 7 minutach testów. W obecności smaru referencyjnego próbka z polioksymetylenu, podobnie jak i w testach bez smarowania, osiągnęła najniższą wartość współczynnika tarcia po 12 minutach testów. Wyniki 30-minutowych testów jak również 60-minutowych testów wykazały, że poliamid zapewniał najgorsze wyniki.

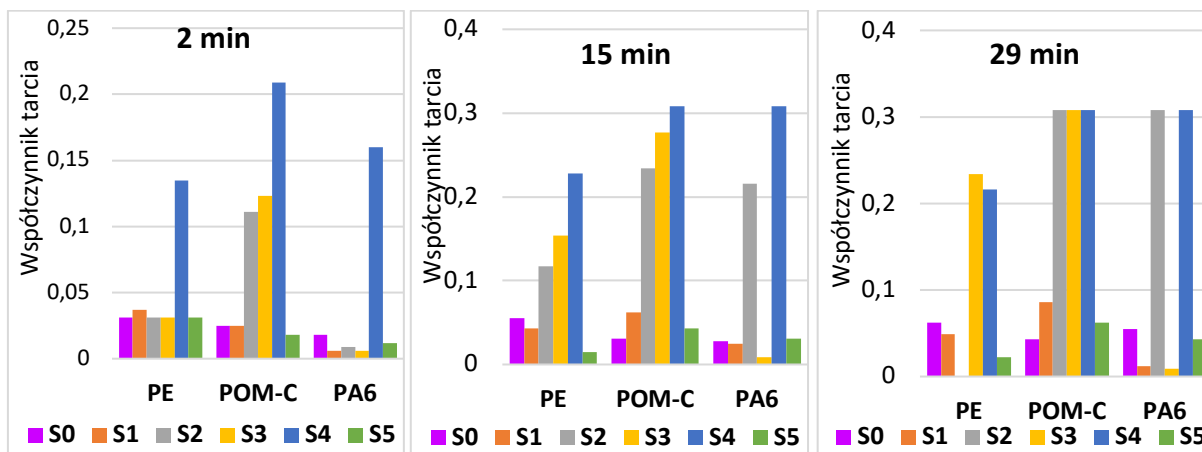
W celu określenia wpływu różnych kompozycji smarów na bazie CNTs przedstawionych w tabeli 8.7 na wartość sił tarcia przeprowadzono kolejne 30-minutowe testy. Prędkość obrotowa pierścienia była utrzymywana na stałym poziomie dla wszystkich zestawów smarów. Zastosowano próbki testowe o wymiarach $15,7 \times 10 \times 6$ mm w kształcie prostokątów z trzech różnych polimerów oraz przeciwpróbki o średnicy 45 mm i szerokości 12 mm. Nacisk był stosowany stopniowo w pierwszych sekundach pracy tribometru i ustawiony na 750 N dla wszystkich konfiguracji testowych.

Przed rozpoczęciem testu tarcia wprowadzono środek smarny przez pokrycie powierzchni przeciwpróbki warstwą badanego smaru. Do wszystkich eksperymentów użyto jednego pierścienia przeciwpróbki. Jego powierzchnia robocza była czyszczona acetonem i suszona przed każdym testem.

Testy przeprowadzono na tribometrze przy następujących parametrach:

- obciążenie: 750 N,
- obroty przeciwpróbki (krążka): 115 obr/min,
- średnica zewnętrzna przeciwpróbki: 45 mm,
- czas biegu: 1800 s,
- warunki współpracy powierzchni parach trących: każdy pierścień został nasmarowany 0,1 ml smaru podczas startu testu.

Uzyskane wyniki przeprowadzonych badań zaprezentowano na rysunku 8.18.



Rys. 8.18. Współczynnik tarcia w obecności smarów na bazie CNTs (tabela 8.7) dla polietylenu (PE), polioksymetylenu (POM-C) i poliamidu-6 (PA6).

Według przedstawionych na rysunku 8.18 wyników testów, wszystkie materiały badanych próbek polimerów w obecności smaru S4 (woda destylowana + 3% NC 7000) wykazywały gorsze właściwości tribologiczne w porównaniu do pozostałych smarów. Można wnioskować, że kompozycja smaru woda + CNTs nie nadawała się do smarowania polimerów, szczególnie w przypadku POM i PA6. Zastosowanie smaru S4 prowadziło do niedopuszczalnie dużego wzrostu tarcia, ponieważ ze względu na słabą adhezję do powierzchni powstawał oczywisty problem niedosmarowania strefy tarcia, co z kolei spowodowało nadtopienie polimerów i wprowadzenie do nich CNTs, tworząc jednolitą warstwę na powierzchni tarcia. Możliwe jest jednak, że po schłodzeniu taki kompozyt CNTs-polimer może wykazywać pewne pożądane właściwości tribologiczne. Smar S1 wytwarzany z oleju silnikowego zagęszczonego oczyszczonymi CNTs okazał się bardzo wydajnym środkiem smarnym dla poliamidu-6, niezawodnym do polietylenu i częściowo akceptowalnym dla polioksymetylenu. Warto zauważyć, że smar S3 (glikol propylenowy + 3% oczyszczonych NC 7000) wykazywał najmniejszy współczynnik tarcia podczas badań tylko w obecności próbki z poliamidu, a w obecności próbki z polioksymetylenu charakteryzował się jednym z najgorszych wyników po 29 minutach testu.

Wyniki 30-minutowych testów wykazały, że smar S2 (glikol propylenowy + 3% NC 7000), który po 2 minutach zapewniał jeden z najlepszych wyników w obecności próbki z poliamidu, nie przeszedł tego przedłużonego testu, co doprowadziło do wyjątkowo dużego współczynnika tarcia przekraczającego wartość 0,3. Zarówno nieoczyszczone, jak i oczyszczone CNTs w glikolu wykazywały bardzo niski współczynnik tarcia w pierwszych minutach testu próbki, jednakże pozostawał on stabilny przez kolejne minuty tylko dla oczyszczonych CNTs (S3). Nieoczyszczone CNTs (S2) wymusiły szybki i niedopuszczalnie duży wzrost tarcia, ta zmiana prawdopodobnie może wynikać z dużej twardości Al_2O_3 .

Smar referencyjny (S0) zastosowany jako odniesienie zapewniał przyzwoite smarowanie wszystkich polimerów w skojarzeniach trących.

8.2.2. Eksperymentalne smary wzbogacone CNTs

W kolejnym etapie badania na tribometrze Amsler, badano kompozycje smarowe otrzymane przez dodanie wytypowanych CNTs (tabela 8.6) do smaru referencyjnego w stężeniu masowym 0,01%, zmieszanych przy użyciu mieszalnika szybkoobrotowego. Smar Mobilux EP2 został użyty jako baza dla dziewięciu opracowanych smarów. Dla wyprodukowanych smarów wzbogaconych CNTs przypisano oznaczenia od S6 do S14, ich szczegółowy skład przedstawiono w tabeli 8.8.

Tabela 8.8. Skład środków smarnych użytych w drugim eksperymencie na tribometrze Amsler.

Oznaczenie środka smarnego	Skład środka smarnego
S0	Mobil Mobilux EP2 (czysty smar, referencja)
S6	Mobil Mobilux EP2 + 0,01% CNT1
S7	Mobil Mobilux EP2 + 0,01% CNT17
S8	Mobil Mobilux EP2 + 0,01% CNT16
S9	Mobil Mobilux EP2 + 0,01% CNT9
S10	Mobil Mobilux EP2 + 0,01% CNT14
S11	Mobil Mobilux EP2 + 0,01% CNT13
S12	Mobil Mobilux EP2 + 0,01% CNT5
S13	Mobil Mobilux EP2 + 0,01% CNT6
S14	Mobil Mobilux EP2 + 0,01% CNT15

W celu określenia wpływu różnych kompozycji smarów przedstawionych w tabeli 8.8 na wartość siły tarcia w zmodelowanej parze cierniej, badane smary poddano testowi trybologicznemu, który zrealizowano na tribometrze Amsler przy temperaturze pokojowej. Zastosowano próbki testowe o wymiarach 15,7×10×6 mm w kształcie prostokątów z różnych polimerów. Dla wszystkich próbek użyto przeciwpróbki o średnicę 35 mm i szerokości 9 mm.

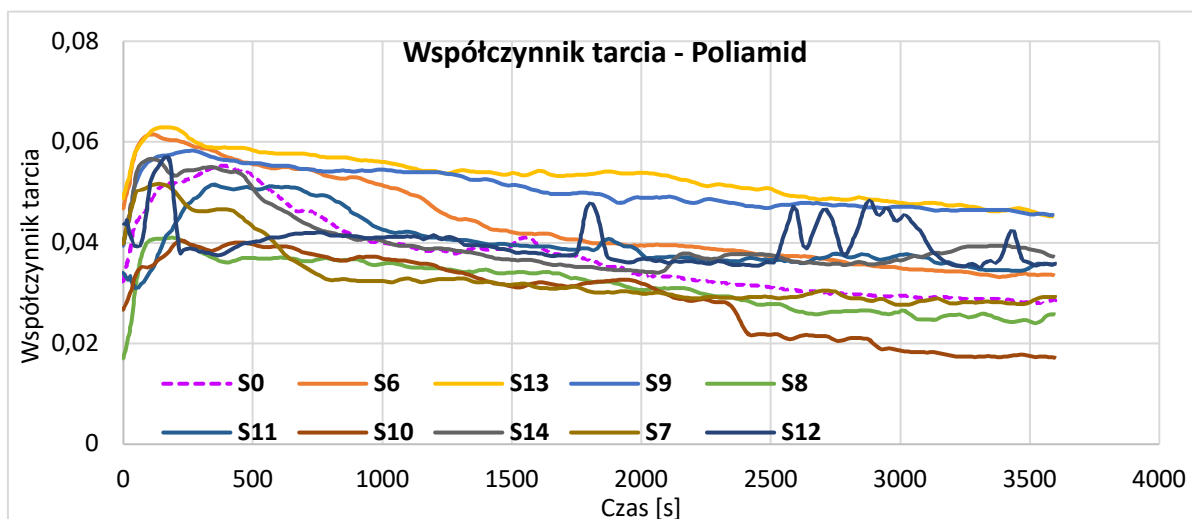
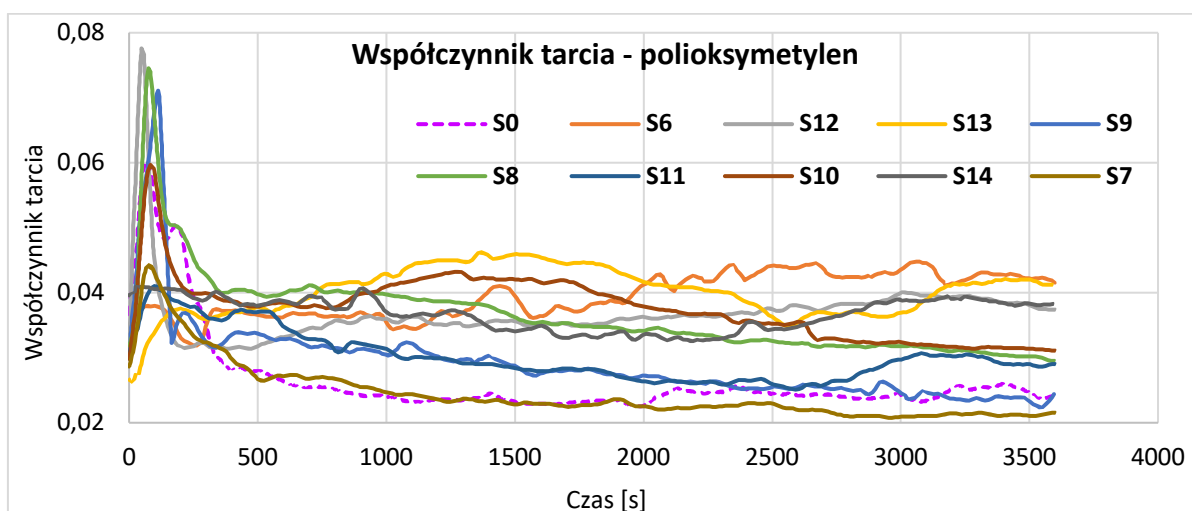
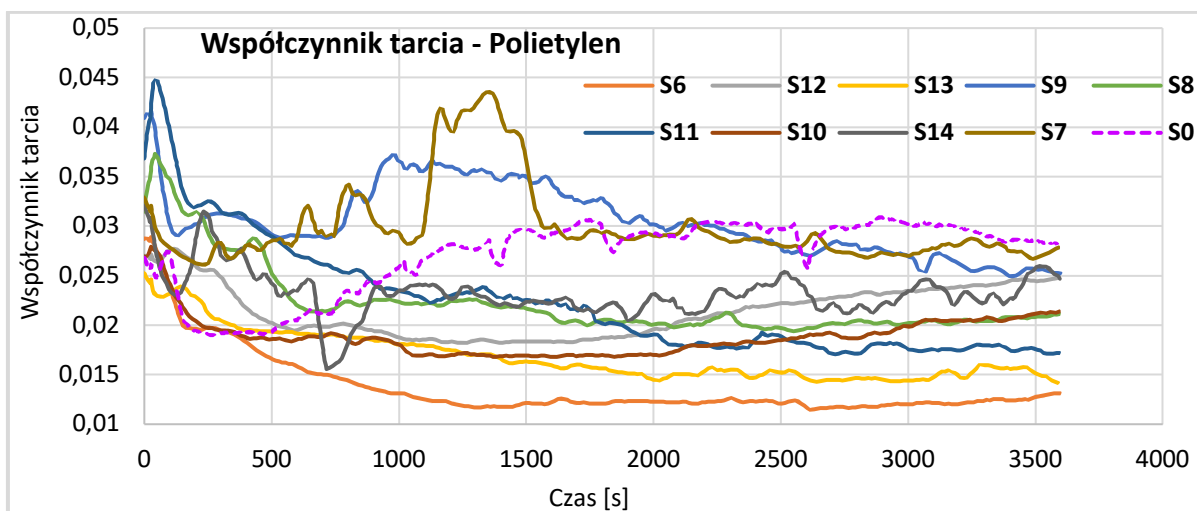
Przed rozpoczęciem testu tarcia wprowadzono środek smarny przez pokrycie powierzchni przeciwpróbki warstwą badanego smaru.

Testy przeprowadzono na tribometrze przy następujących parametrach:

- obciążenie: 500 N,
- obroty przeciwpróbki (krążka): 160 obr/min,
- średnica zewnętrzna przeciwpróbki: 35 mm,
- czas biegu: 3600 s,
- warunki współpracy powierzchni parach trących: każdy pierścień został nasmarowany 0,2 ml smaru podczas startu testu.

Wyniki badań i ich analiza

Do głównych czynników, które mają wpływ na przebieg procesu tarcia materiału należy zaliczyć: fizykochemiczne właściwości materiału elementu ciernego, chropowatość i twardość powierzchni ślizgowej, właściwości tribologiczne środka smarowego, nacisk powierzchniowy, temperatura styku i prędkość poślizgu. Biorąc pod uwagę, że wszystkie powyższe czynniki zastosowane w testach były jednakowe, oprócz środka smarnego, to przy analizie wyników przyjęto założenie, że przebieg procesu tarcia elementów ciernych zależy tylko od zastosowanego smaru. Wyniki pomiaru współczynnika tarcia w obecności smarów wzbogaconych różnymi CNTs, w czasie 60-minutowego testu, przedstawiono na rysunku 8.19.



Rys. 8.19. Porównanie współczynnika tarcia uzyskanego w tribometrze Amslera dla przeciwpróbek wykonanych z różnych polimerów, smarowanych smarem referencyjnym S0 i smarami z dodatkiem CNTs o różnej morfologii, opis smarów w tabeli 8.8.

Należy zauważyć, że stężenie masowe CNTs w kompozycjach smarnych, utrzymywane stale na poziomie 0,01% w tym badaniu, było zbyt niskie, aby wykazać jakiegokolwiek istotne znaczenie funkcji zagęszczania, chociaż zaobserwowano istotne różnice w smarności w zależności od morfologii CNT. Przed testami tarcia chropowatości powierzchni próbek miały taką samą wartość parametru Ra co

i powierzchnia pierścienia, co minimalizowało przygotowanie do testów, a również było korzystne z punktu widzenia wyników badań.

Wyniki porównawczych badań tribologicznych z udziałem smarów wzbogaconych CNTs wykazały, że wszystkie zbadane smary (tabela 8.8.) charakteryzowały się niższymi współczynnikami tarcia niż smar referencyjny w obecności próbki z polietylenu po 35 minutach. Szczególnie dobre właściwości tribologiczne wykazał smar S6 z dodatkiem nieoczyszczonych CNTs, co nie powiodło się w pierwszej próbie dla smaru, w którym stężenie sięgało 3%. Można to wytłumaczyć większą obecnością nieoczyszczonych CNTs, a tym samym większym stężeniem Al_2O_3 w smarze.

Zastosowanie środków smarnych S6 i S13 miało wyraźny wpływ na zmniejszenie współczynnika tarcia na zmodelowanej parze ciernej stal–polietylen, natomiast w parze ciernej stal–polioksymetylen te smary dawały najgorsze wyniki, co widać po zwiększonej średniej wartości współczynnika tarcia. Dla pary ciernej stal–polioksymetylen najlepsze wyniki uzyskano w obecności smarów testowych S7 i S0, które z kolei charakteryzowały się na parze ciernej stal–polietylen najgorszymi wynikami. Podczas biegu badawczego pary ciernej stal–poliamid kompozycje smarowe S10 i S8 zmniejszały siły tarcia i po 40 minutach testów osiągnęły najlepsze wyniki. Przeprowadzone testy wskazują na zależność właściwości smarnych badanych kompozycji od rodzaju materiału skojarzenia trącego. Tym samym większość z badanych smarów w obecności próbki z polietylenu wykazywała lepsze właściwości tribologiczne w porównaniu do klasycznego smaru litowego S0 i odwrotnie – najgorsze w obecności próbki z polioksymetylenu (POM). Dla smaru S6 w obecności próbki z polietylenu współczynnik tarcia ustabilizował się na doskonale niskim poziomie 0,01-0,015, znacznie niższym niż dla pozostałych smarów, w tym smaru S7. W przeciwieństwie do badań z PE, wyraźny wpływ CNTs zaobserwowano na próbkach POM, gdzie smar S10 zawierał najgrubsze w badaniu CNT14 o średnicy około 50 nm, wskaźnik tarcia wyraźnie przewyższał inne badane smary oraz smar referencyjny.

Podsumowując badania na tribometrze Amsler można stwierdzić, że pomogły one w znalezieniu rządzących korelacji i odpowiedzi na pytanie, które cechy nanorurek decydują o ich zdolnościach smarnych i w obecności jakich materiałów.

8.3. Badania wpływu CNTs na drgania łożysk tocznych

Potencjalnie pozytywny wpływ CNTs na ograniczenie drgań mechanizmów został pierwotnie zaobserwowany w czasie badań oleju z dodatkiem CNTs, który został użyty do smarowania tłokowego silnika spalinowego [191]. W tej pracy wykazano znaczne zmniejszenie amplitudy drgań kadłuba silnika oraz jej przesunięcie w kierunku mniejszych częstotliwości. Przedstawione zostały różne hipotezy dotyczące potencjalnie możliwych mechanizmów oddziaływania CNTs w procesach tribologicznych, które mogą prowadzić do zmniejszenia drgań. W najszerszym ujęciu wyobrazić sobie można, że CNTs wprowadzone do oleju zapobiegają przestrzennemu uporządkowaniu cząsteczek węglowodorów tworzących olej smarujący i zapobiegają w ten sposób mechanizmowi drgań, opisanemu jako cykliczne przejścia pomiędzy stanami poślizgu i zakleszczania się (and. stick-slip vibration). Inne potencjalnie możliwe mechanizmy mają naturę mechaniczną i polegają na bezpośrednim oddziaływaniu CNTs z wierzchołkami mikronierówności trących powierzchni i ich wzajemnym unoszeniu, rozdzielaniu czy też lokalnej zamianie tarcia ślizgowego na toczne przez toczenie się CNTs. Możliwe też są oddziaływania zakładające sprężyste ugięcie struktury CNTs, lub jej częściową albo całkowitą destrukcję. W takim przypadku można wyobrazić sobie amortyzujący drgania proces rozbijania aglomeratów CNTs, trafiających pomiędzy mikronierówności trących powierzchni, przy czym proces ten mógłby mieć naturę w całości lub częściowo odwracalną. Wówczas CNTs ulegałyby raczej rozerwaniu niż całkowitej destrukcji, podobnie do efektów opisanych w rozdziale o dyspergowaniu CNTs. W przypadku, gdyby w obszar bezpośredniego kontaktu mikronierówności trafiała pojedyncza nanorurka, energia tarcia mogłaby wprowadzać defekty sieciowe do struktury CNTs, w szczególności w ich zewnętrznych warstwach. Ze względu na tłumienie drgań trzeba wziąć pod uwagę również

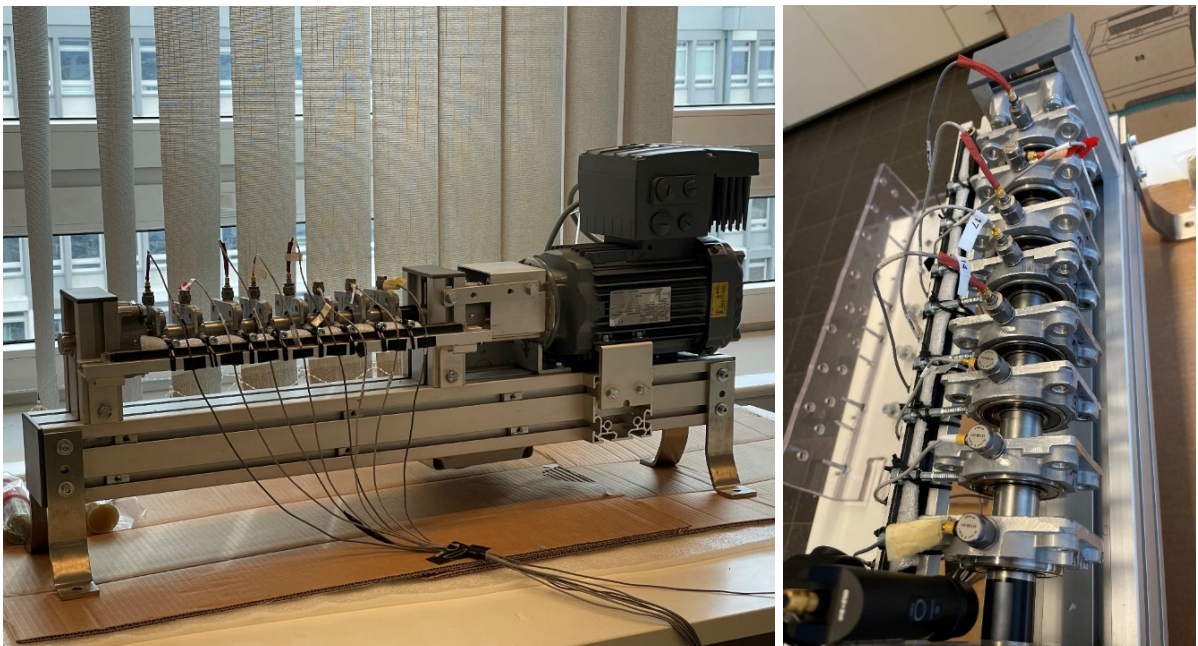
następstwa pośrednie takiego procesu, polegające na rozwarstwieniu ścian CNTs i wytworzenie grafenu in-situ. Nie można wykluczyć bowiem, że bezpośrednia rola CNTs w tłumieniu drgań jest ograniczona, a obserwowany efekt w postaci zmniejszenia hałasu i amplitudy drgań wynika przede wszystkim z roli powstającego z CNTs grafenu pokrywającego wierzchołki mikronierówności i ścieranego z nich w ciągłym, równowagowym procesie.

Weryfikacja hipotez dotyczących mechanizmów oddziaływania CNTs prowadzących do zmniejszenia drgań jest trudna, jeśli miałyby zostać przeprowadzona przez symulacje procesów na poziomie atomowym. W tej pracy zostały wykonane badania łożysk tocznych w celu weryfikacji opisanych wcześniej rezultatów dla układu pod względem mechanicznym znacznie prostszego, niż pracujący tłokowy silnik spalinowy. Zamontowano osiem łożysk na wspólnym wałku obracającym się ze stałą prędkością równą około 250 obr/min, przy czym łożyska te obracały się bez obciążenia. Użyto łożysk kulkowych o oznaczeniu 6205-2RSH firmy SKF pochodzących z tej samej partii produkcyjnej. Jedno z łożysk, przyjęte jako referencyjne, zostało napełnione smarem referencyjnym. Był to wysokiej klasy smar litowy do łożysk tocznych Mobil Mobilux EP1. W każdym z pozostałych siedmiu łożysk do tego samego smaru, pochodzącego z tej samej partii produkcyjnej, dodano CNTs w stężeniu wagowym równym 0,01%, przy czym do każdego łożyska użyto CNTs o innej budowie. Z wcześniejszych badań opisanych w rozdziale o dyspergowaniu wynika, że w czasie normalnej pracy łożyska, CNTs samoistnie ulegają homogenizacji. Dlatego każda z przygotowanych tutaj próbek smaru o masie około 50 gramów była poddawana jedynie wstępnemu rozproszaniu CNTs w celu zyskania jednorodnego stężenia w całej objętości. Użyto mieszadła typu high-shear mixer pracującego z małą prędkością obrotową, przez 60 sekund. Końcówka robocza G20 miała średnicę 20 mm. Krótki czas trwania i łagodne warunki mieszania miały na celu ograniczenie możliwego wpływu procesu na niszczenie struktury smaru, w szczególności struktury zagęszczacza, który jest przestrzenną siatką soli litowych. W celu uniknięcia wpływu ewentualnej degradacji smaru, w procesie mieszania CNTs, takiemu samemu oddziaływaniu miksera poddano również próbkę smaru referencyjnego, do którego nic nie było dodawane. W tabeli 8.9 zestawiono oznaczenia łożysk oraz rodzaj użytego smaru.

Tabela 8.9. Oznaczenia łożysk oraz rodzaj użytego smaru





łożysko		Smar			Dodatek CNTs			
Oznaczenie łożyska	Pozycja łożyska licząc od silnika	Oznaczenie smaru	Rodzaj smaru	Rodzaj dodatku	Rodzaj CNTs	Producent CNT	Średnica CNT [nm]	Długość CNT [μm]
B1	3	s70	nano	0,01% cnt8	MW	Cheap Tubes Inc.	<8	10-30
B2	7	s74	nano	0,01% cnt15	SW/DW	Cheap Tubes Inc.	1-4	5-30
B3	5	s72	nano	0,01% cnt13	MW	Cheap Tubes Inc.	>50	10-20
B4	2	s69	nano	0,01% cnt1	MW	Nanocyl NC 7000	9,5	1,5
B5	6	s73	nano	0,01% cnt14	MW	Cheap Tubes Inc.	>50	0,5-2
B6	4	s71	nano	0,01% cnt9	MW	Cheap Tubes Inc.	<8	0,5-2
B7	8	s75	nano	0,01% cnt17	MW	Nanocyl NC 7000,	9,5	1,5
B8	1	s67	bazowy	brak	-	-	-	-

Widok stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 8.20, poniżej w tabeli 8.10 przedstawiono aparaturę użytą do rejestracji drgań. Szczegółowe dane techniczne dostępne są na stronie internetowej producenta [192].

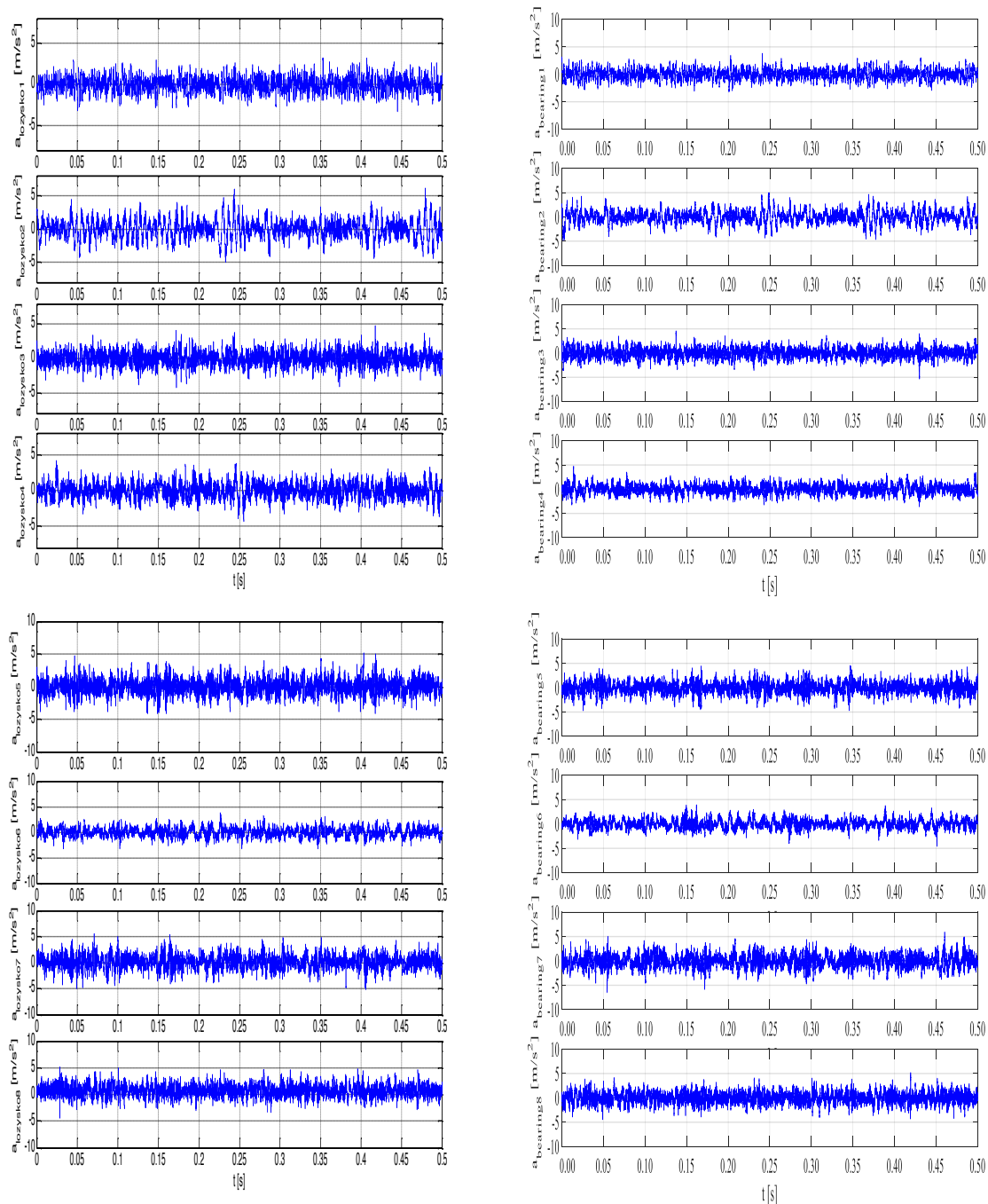


Rys. 8.20. Widok stanowiska pomiarowego

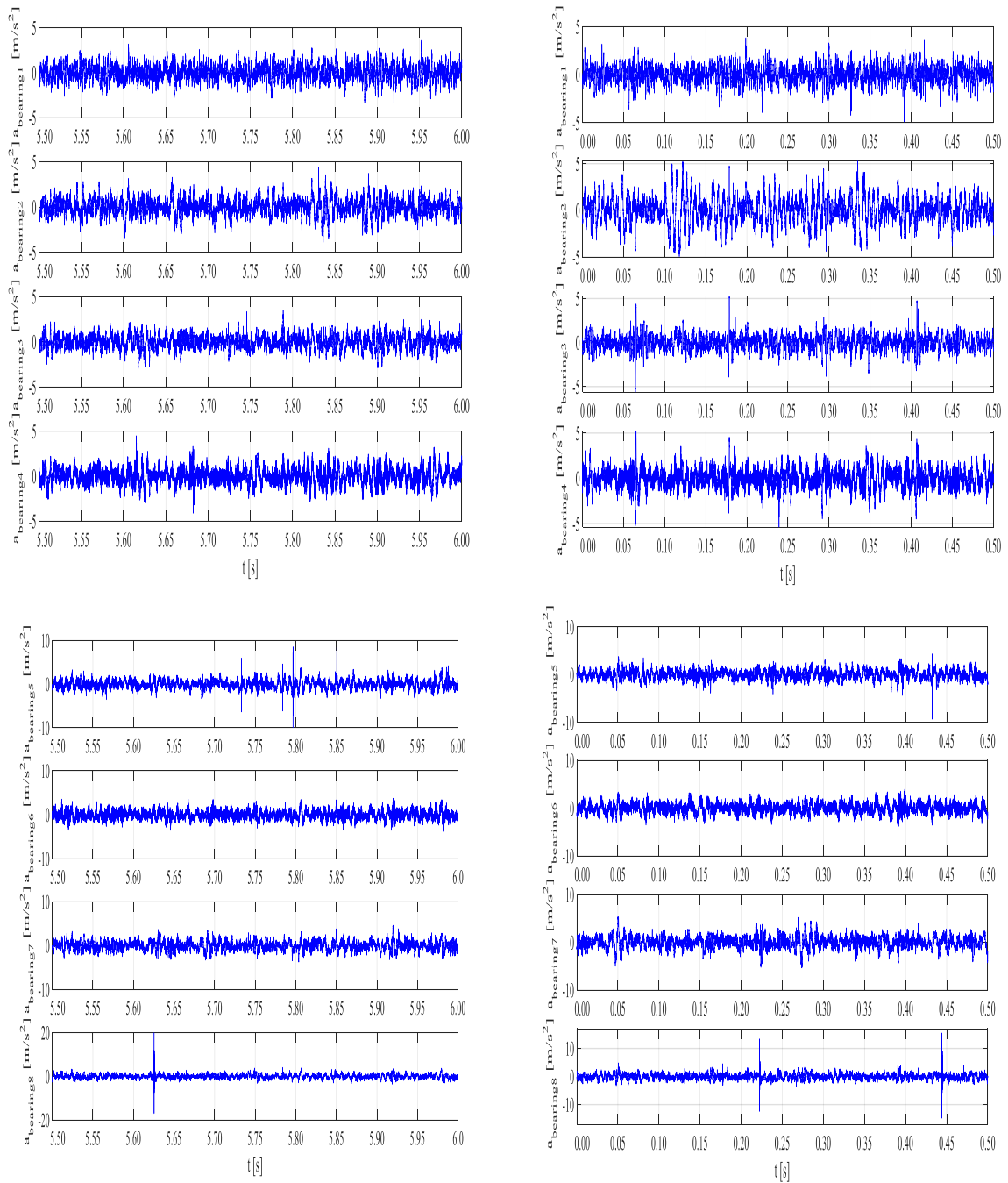
Tabela 8.10. Dane techniczne urządzeń w torze pomiarowym drgań [192]

Przetworniki drgań		
	B&K 4513B-001	B&K 4514B-001
		
Zakres częstotliwości [Hz]	1–10000	1–10000
Czułość [mV/g]	100	100
Zakres temperatury [°C]	-51–100	-51–100
Szum [mg]	0,2	0,2
Maksymalne przyspieszenie [g]	5000	5000
Masa [g]	8,6	8,7
Częstotliwość drgań własnych [kHz]	32	32
System pomiarowy		
Brüel&Kjær Pulse 3560-C		
Liczba wejść i wyjść	5/1	
Liczba kanałów	16	
Zakres mierzonych częstotliwości [Hz]	0–25600	
Dokładność (1 kHz, 1 V input)	±0,05 dB, typowo ±0,01 dB	
Maksymalna wartość wejściowa [V _{peak}]	± 35	
Konwersja analog-cyfrowa	2 × 24 bits	
Napięcie [V (DC)]	10–32	
Przetwornik kąta obrotu i prędkości obrotowej		
B&K MM0360		
Zakres prędkości [rpm]	0–300000	
Średnica plamki lasera	< Ø5 mm przy odległości 70 cm	

Drgania zmierzono na poszczególnych łożyskach w dwóch cyklach pomiarowych – po jednej godzinie pracy łożysk oraz po 100 godzinach pracy łożysk. W obu przypadkach pomiary wykonane zostały dla zimnych łożysk, bezpośrednio po uruchomieniu silnika oraz kilkadziesiąt minut później, dla łożysk rozgrzanych do normalnej temperatury pracy. Wyniki zarejestrowano w każdym przypadku jako amplitudę drgań w czasie obejmującym wiele obrotów wału. Przykładowe surowe dane pomiarowe w dziedzinie czasu, obejmujące stosunkowo krótki wycinek z całego czasu rejestracji przedstawiono na rysunkach 8.21 i 8.22.

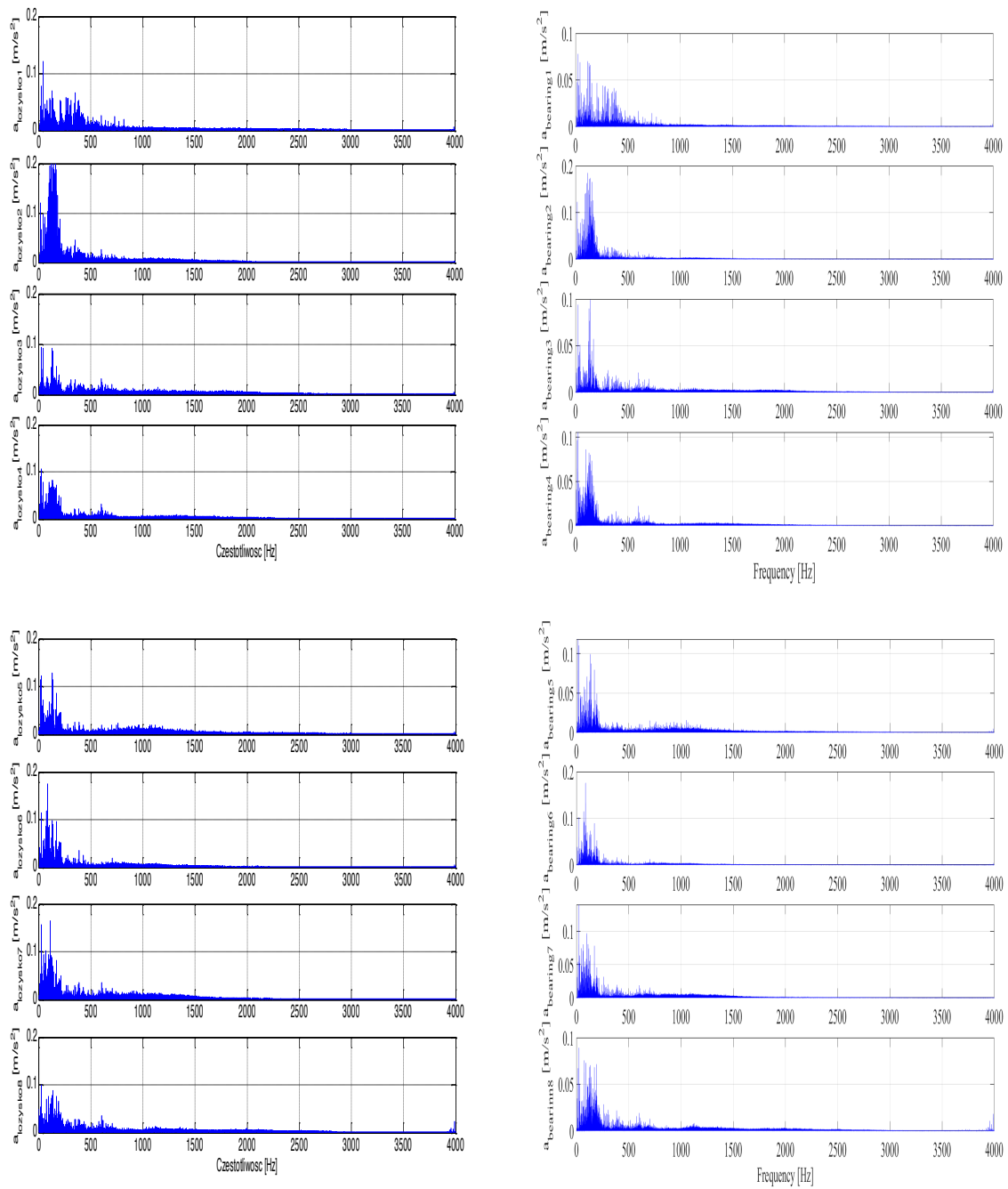


Rys. 8.21. Amplituda drgań poszczególnych łożysk w dziedzinie czasu, pomiary dla nowych łożysk po 1 godzinie pracy stanowiska, po lewej stronie wyniki uzyskane dla łożysk zimnych po prawej dla rozgrzanych do temperatury roboczej; od góry do dołu wyniki w kolejności zgodnej z tabelą 8.9 dla łożysk od B1 do B8

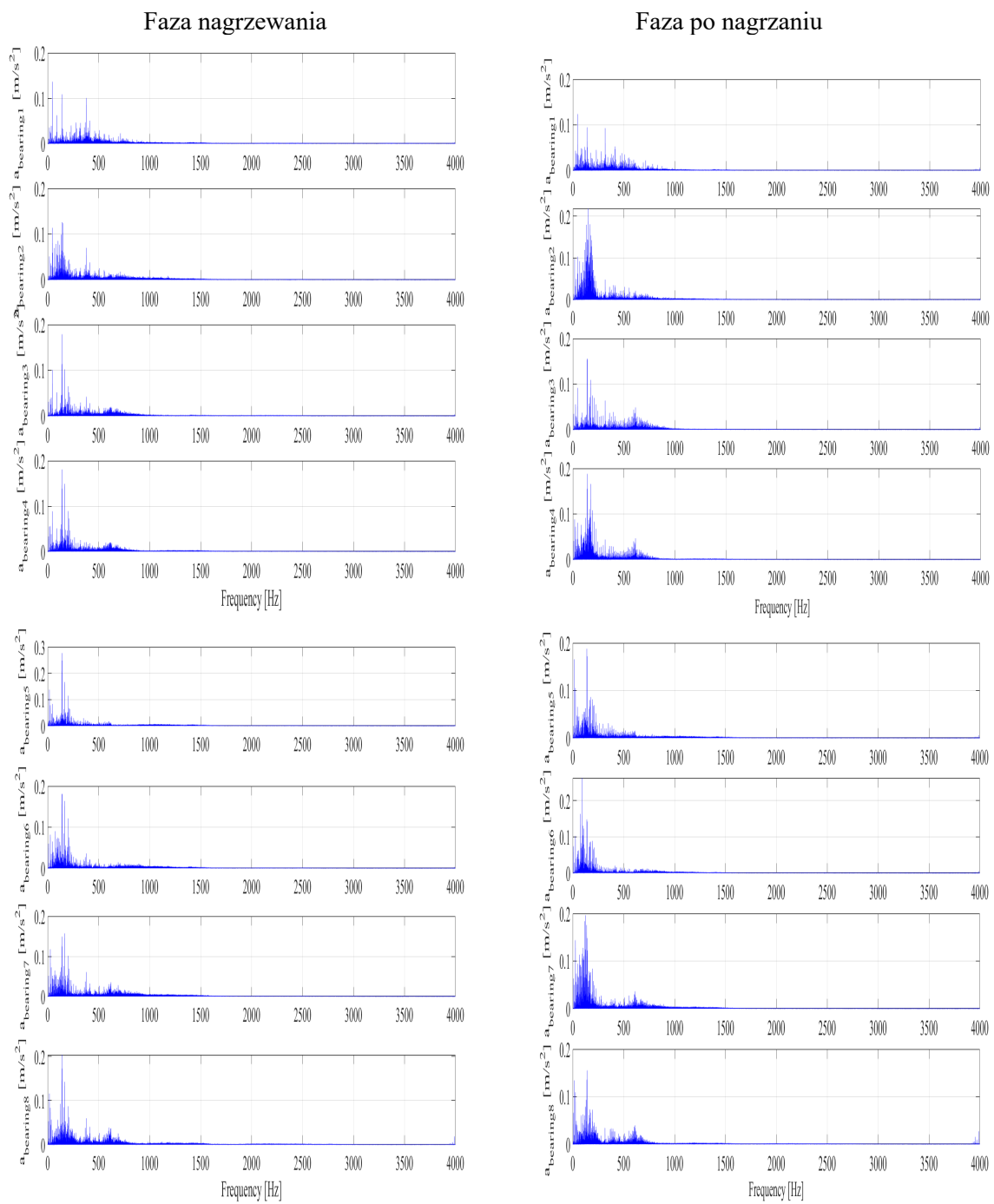


Rys. 8.22. Amplituda drgań poszczególnych łożysk w dziedzinie czasu, pomiary dla łożysk po przepracowaniu 100 h, po lewej stronie wyniki uzyskane dla łożysk zimnych po prawej dla rozgrzanych do temperatury roboczej; od góry do dołu wyniki w kolejności zgodnej z tabelą 8.9 dla łożysk od B1 do B8

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że charakter drgań różni się w zależności od tego czy pomiar wykonywany jest na zimnym czy na rozgrzanym łożysku, wyraźne różnice zarejestrowane zostały też dla łożysk nowych i po 100 h pracy. Najważniejsze jest jednak, że w każdym przypadku dodatek CNTs wpływa na przebieg sygnału drganiowego a budowa CNTs ma tutaj duże znaczenie. Warto podkreślić, że smary badawcze zawierają jedynie śladowe stężenie CNTs, masowo jest to tylko 0,01%. Surowe dane pomiarowe nie są odpowiednie do szczegółowych analiz wpływu CNTs na drgania łożysk, dlatego wykonano analizę harmoniczną, wyniki w formie graficznej przedstawiono dla przykładowego wycinka czasowego na rysunkach 8.23 i 8.24 Dla zwiększenia czytelności zakres częstotliwości prezentowany na rysunkach ograniczono do 4 kHz.

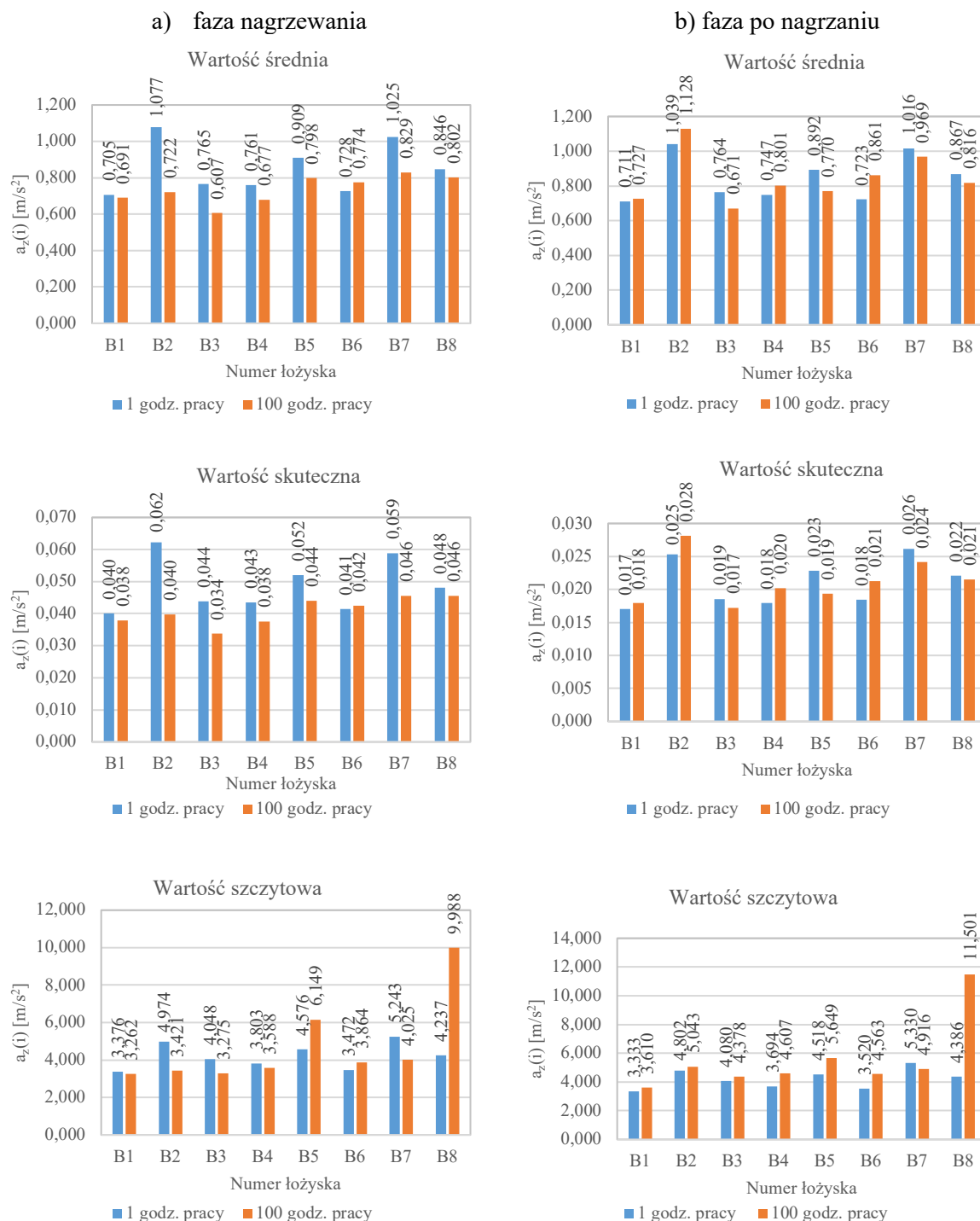


Rys. 8.23. Analiza harmoniczna danych z rysunku 8.21 - pomiary dla nowych łożysk po 1 h pracy stanowiska, po lewej stronie wyniki uzyskane dla łożysk zimnych po prawej dla rozgrzanych do temperatury roboczej; od góry do dołu wyniki w kolejności zgodnej z tabelą 8.9 dla łożysk od B1 do B8



Rys. 8.24. Analiza harmoniczna danych z rysunku 8.22 - pomiary dla łożysk po przepracowaniu 100 h, po lewej stronie wyniki uzyskane dla łożysk zimnych po prawej dla rozgrzanych do temperatury roboczej; od góry do dołu wyniki w kolejności zgodnej z tabelą 8.9 dla łożysk od B1 do B8

Dane pomiarowe poddano dalszej obróbce, a uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 8.25 w sposób pozwalający na sformułowanie końcowych wniosków.



Rys. 8.25. Zestawienie wyników pomiarów drgań – porównanie parametrów opisujących drgania dla łożyska ze smarem referencyjnym i smarami badawczymi w różnych warunkach pracy

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na charakterystyczną cechę smaru zawierającego CNTs, tzn. stosunkowo wysoką wartość przyspieszenia drgań rejestrowanych z częstotliwością do 250 Hz, która później maleje wraz ze zwiększeniem częstotliwości pomiarów. W każdym z przeprowadzonych testów dodanie CNTs do smaru prowadziło do wyraźnej zależności, polegającej na przesunięciu maksimum przyspieszenia drgań w kierunkach niższych częstotliwości. W kierunkach odwrotnych, CNTs przyczyniają się do obniżenia drgań najskuteczniej przy częstotliwości powyżej 750 Hz.

Wśród zaobserwowanych zmian zauważono, że rodzaj CNTs wpływa na wartości maksymalnych drgań jak również i na przedział występowania tych wartości. Dodawanie CNTs o średnicy 1-4 nm do smaru (B2, smar s74) skutkowało wzrostem przyspieszenia drgań po 1 h pracy, natomiast dodanie CNTs o średnicy większej niż 50 nm (B3, smar s72) generalnie prowadziło do znacznej redukcji zarejestrowanych drgań.

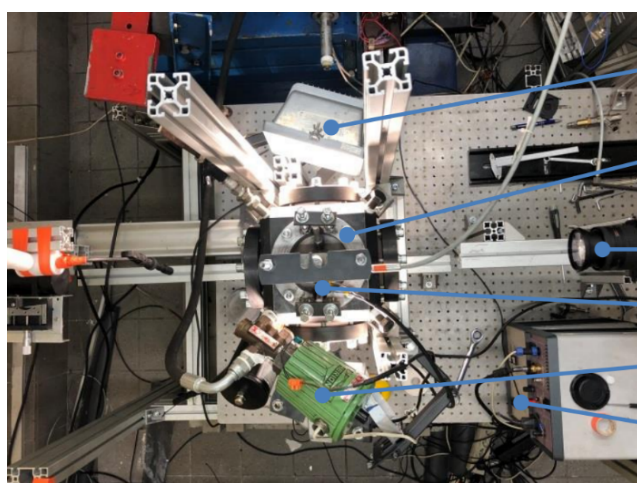
Stosunkowo niewielkie zmiany drgania występują w łożyskach ze smarem referencyjnym i trudno jest jednoznacznie wskazać ewentualny wpływ temperatury łożysk lub długość ich pracy. Zarejestrowane wyniki drgań dla łożysk zawierających smar z CNTs wskazują natomiast na stosunkowo duże amplitudy drgań w pierwszych minutach testu, które w czasie całego eksperymentu ulegają stopniowo zmniejszeniu i po przepracowaniu 100 h osiągnęte wyniki są lepsze niż dla smaru referencyjnego.

W podsumowaniu można stwierdzić, że morfologia CNTs rozumiana w najprostszy sposób jako ich średnica i długość nie jest kluczowym czynnikiem warunkującym procesy tribologiczne. Skrajnym przykładem jest porównanie efektu CNTs Nanocyl NC7000 użytych w oryginalnej postaci do smarowania łożyska B4 oraz w postaci oczyszczonej z Al_2O_3 w łożysku B7. Smar B4 charakteryzuje się zmniejszeniem wartości średniej i skutecznej drgań względem smaru bazowego B8, natomiast użycie smaru B7 powoduje efekt odwrotny i zwiększa drgania w odniesieniu do smaru bez dodatków (B8). Nanorurki w smarze B4 i B7 nie różnią się zasadniczo średnicą ani długością, zatem jest możliwe, że zaistniał tutaj synergistyczny efekt CNTs i Al_2O_3 , analogiczny do opisanej wcześniej synergii CNTs i ZDDP. Nie można wykluczyć również, że proces oczyszczania CNTs zwiększa liczbę defektów sieciowych i ten czynnik determinuje cechy tribologiczne smaru.

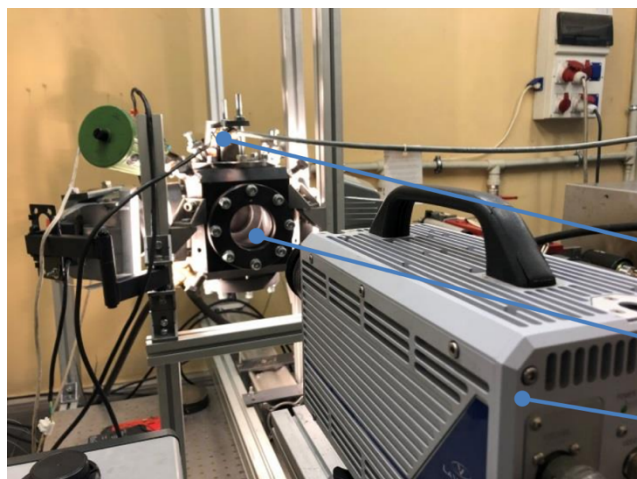
9. Badania zastosowań CNTs w paliwach

Metodyka badania spalania paliw

Badania procesu spalania paliw wykonano z wykorzystaniem maszyny do pojedynczego cyklu spalania (MPC) wraz z oprzyrządowaniem: sprężarki dwustopniowej AK150, która generowała ciśnienie do ruchu tłoczyska i układu podgrzewania komory spalania – impulsowego regulatora temperatury. Pozostała aparatura stanowiska badawczego to system do zasilania paliwem i system do akwizycji danych. System do zasilania paliwem stanowiły układ wykonawczy i sterujący pompą wysokiego ciśnienia oraz sterownik wymuszający działanie wtryskiwacza wysokiego ciśnienia firmy Mechatronika. Z kolei system do akwizycji danych składał się z systemu do akwizycji danych szybkozmiennych AVL IndiSet 612, kamery HSS5 firmy LaVision oraz systemu do synchronizacji pracy MPC (wymuszanie pracy zaworów elektromagnetycznych), kamery i akwizycji danych – sequencer firmy HardSoft C711.

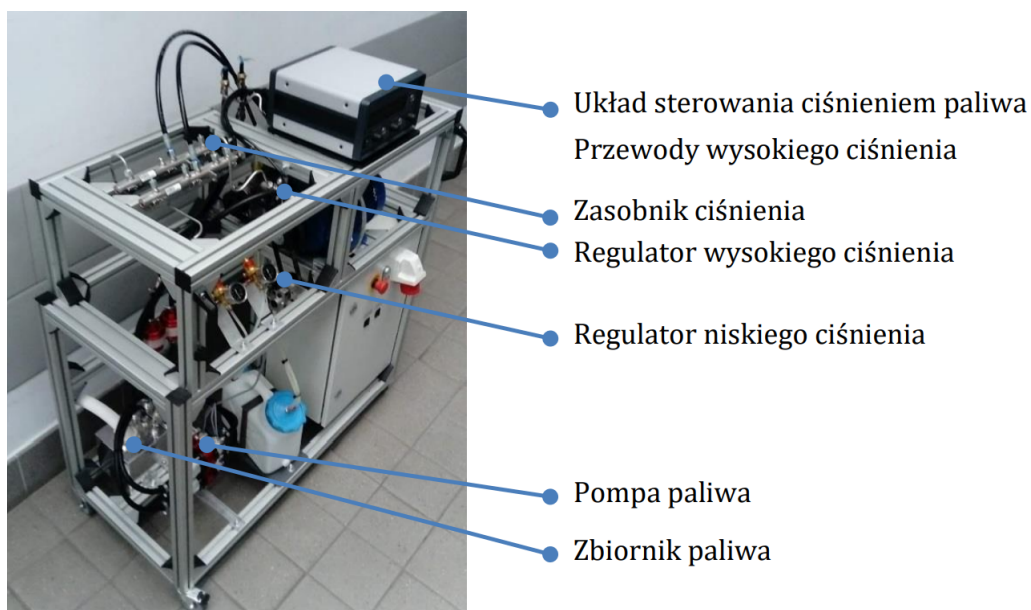


- Oświetlenie halogenowe 2 x 500 W
- Komora stałego ciśnienia
- Obiektyw kamery
- Wtryskiwacz
- Zawór elektromagnetyczny powietrza
- Układ sterowania wtryskiem paliwa

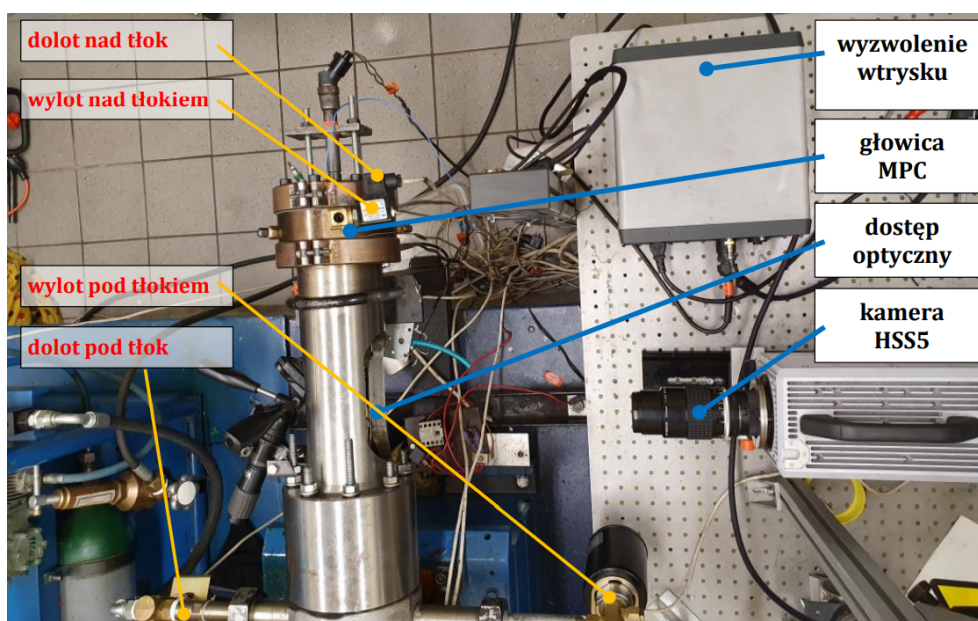


- Wtryskiwacz
- Dostęp optyczny do komory
- Kamera HighSpeed

Rys. 9.1. Widok systemu do realizacji wtrysku paliwa



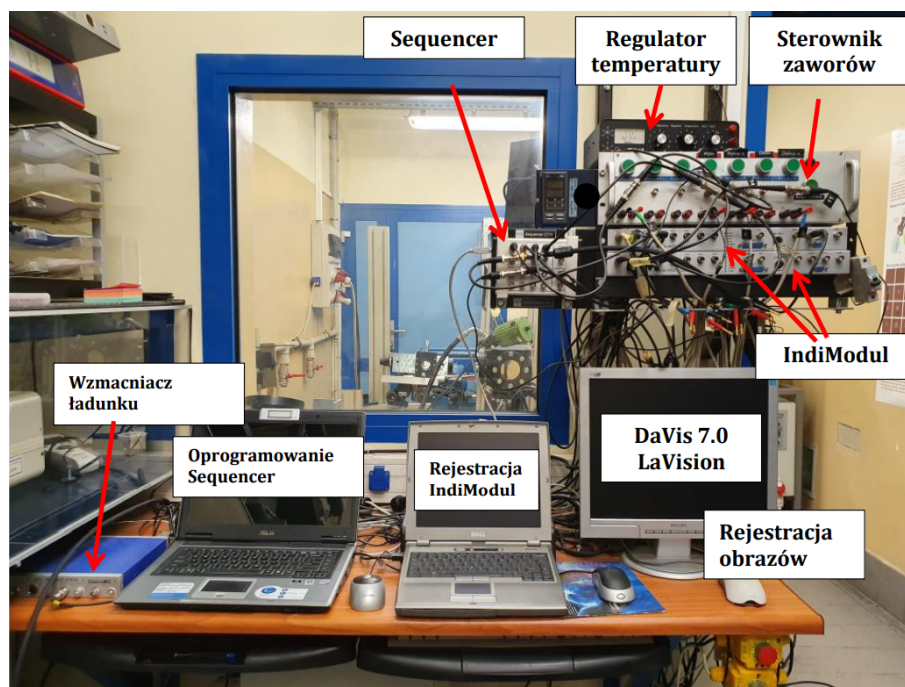
Rys. 9.2. Widok systemu wtryskowego



Rys. 9.3. Maszyna do pojedynczego cyklu spalania i jej elementy składowe

Maszynę MPC stanowił cylinder o średnicy 80 mm z tłokiem o skoku 89 mm. Objętość komory cylindra wynosiła 444 cm^3 , a komory w tłoku 55 cm^3 (komora półkolistą w głowicy oraz komora wanienkowa w tłoku). Tłok uszczelniono pierścieniem teflonowym. W tłoku zamontowano szkło kwarcowe o średnicy 48 mm i grubości 50 mm. Wymuszenie ruchu tłoka odbywało się w sposób pneumatyczny z użyciem sprężarki tłokowej o maksymalnym ciśnieniu roboczym 7 MPa. Dołot i wylot powietrza realizowano przy użyciu zaworów elektromagnetycznych.

Analizę obrazów prowadzono przy wykorzystaniu kamery HSS 5 firmy Lavision o częstotliwości filmowania 10 kHz, z obiektywem Nikon AF Nikkor 50 mm (1:1.4D), przesłona 2, o wielkości obrazu 512 x 512 pikseli.

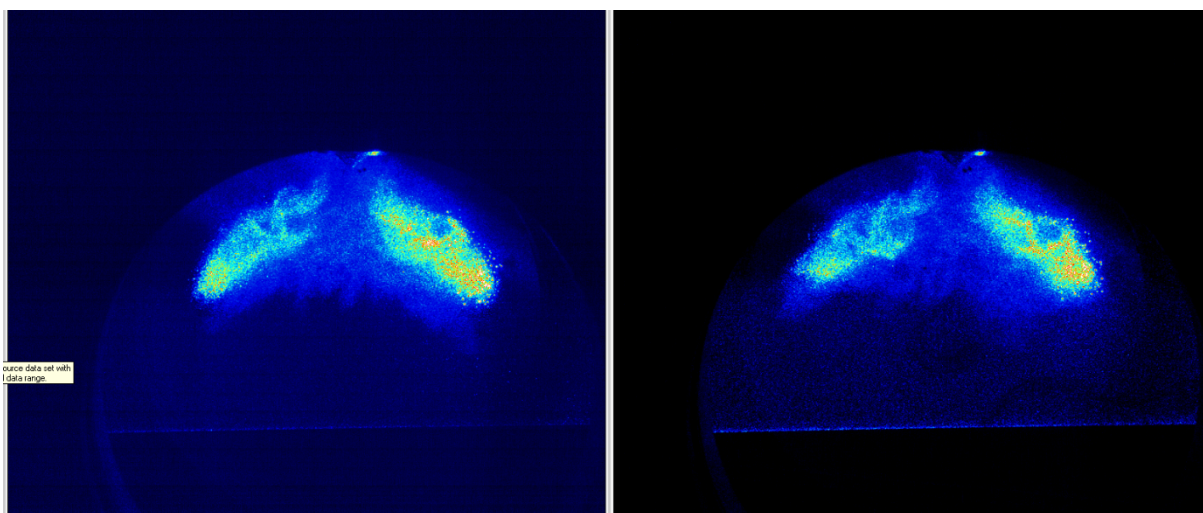


Rys. 9.4. Widok elementów sterujących pracą maszyny do pojedynczego cyklu spalania (MPC) oraz system akwizycji danych (sequencer C711, AVL IndiModul 621) wraz z układem sterowania rejestracją obrazów (HSS5 LaVision) wraz z podłączonymi kanałami pomiarowymi

Badania modulacji procesu spalania prowadzono przy użyciu (1) benzyny, (2) etanolu, (3) etanolu z dodatkiem złota oraz (4) etanolu z dodatkiem CNT. Paliwo dostarczano do komory spalania MPC z użyciem wtrysku bezpośredniego (wtryskiwacze piezoelektryczne) przy ciśnieniu 15 MPa. Do cylindra dostarczano stałe objętości paliwa, którą sterowano czasem wtrysku (0,3, 0,4 oraz 0,5 ms).

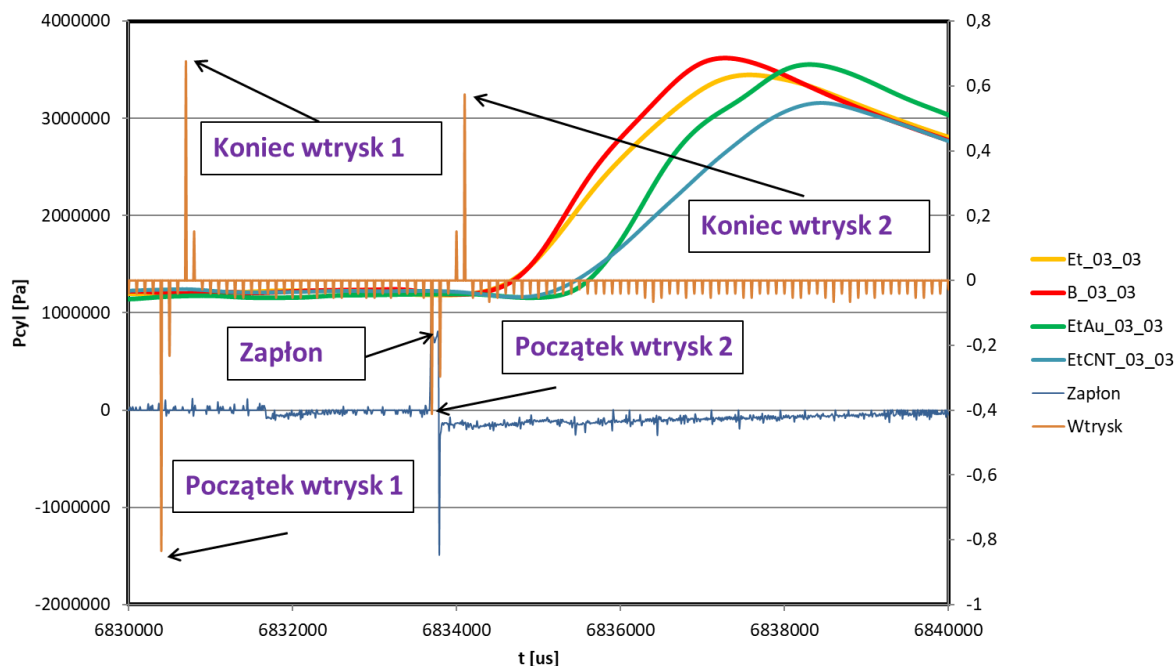
Wyniki badania ich analiza

Porównanie wtrysku paliwa do komory ciśnieniowej przedstawiono na rysunku 9.5.

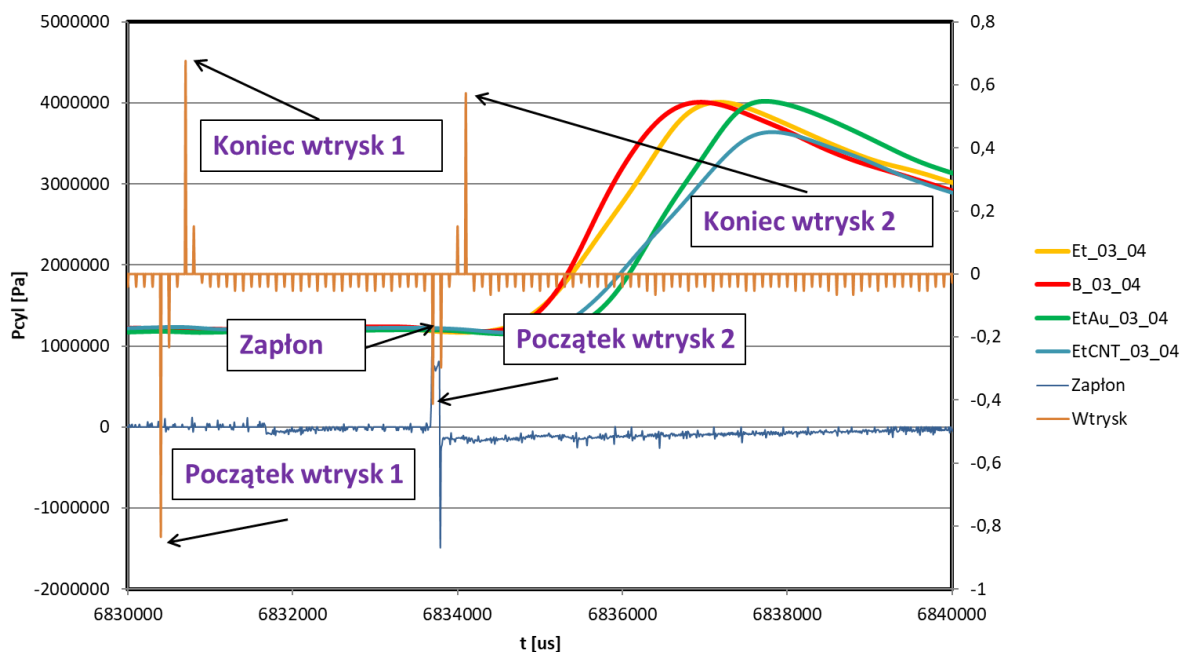


Rys. 9.5. Porównanie wtrysku paliwa do komory ciśnieniowej. Z lewej strony obraz wtrysku etanolu absolutnego z dodatkiem 0,05% PVB, z prawej to samo paliwo z dodatkiem 0,05% MWCNTs (Nanocyl, Industrial Grade). Ciśnienie wtrysku: 60 bar, przeciwcisnienie w komorze: 5 bar, czas otwarcia wtryskiwacza: 400 μ s, zdjęcie wykonane 1600 μ s od początku wtrysku (paliwo nie jest już w tej chwili wtryskiwane, miesza się z powietrzem i odparowuje). Oświetlenie Nd:YAG, 0,7mJ@532nm@7ns; wiązka uformowana w płaszczyznę przez optykę szczelinową.

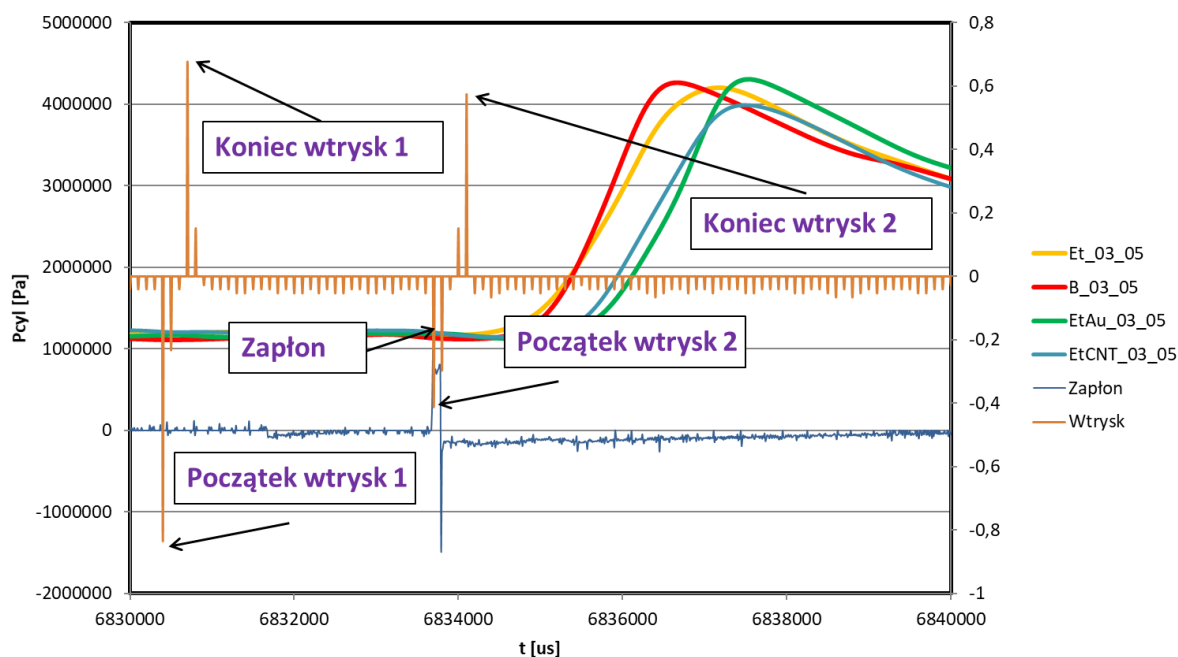
Wyniki badania spalania paliw przedstawiono na rysunkach 9.6. – 9.8.



Rys. 9.6. Badania spalania paliw: przebieg ciśnienia w cylindrze ($P_{wtr} = 15$ MPa; $t_{wtr} = 0,3+0,3$ ms) [Wstępny raport w projekcie NCN 2017/27/B/ST8/01838 pt. “Analiza procesów fizycznych towarzyszących zapłonowi paliw wzbogaconych nanomateriałami węglowymi”]



Rys. 9.7. Badania spalania paliw: przebieg ciśnienia w cylindrze ($P_{wtr} = 15$ MPa; $t_{wtr} = 0,3+0,4$ ms) [Wstępny raport w projekcie NCN 2017/27/B/ST8/01838 pt. “Analiza procesów fizycznych towarzyszących zapłonowi paliw wzbogaconych nanomateriałami węglowymi”]



Rys. 9.8. Badania spalania paliw: przebieg ciśnienia w cylindrze ($P_{wtr} = 15 \text{ MPa}$; $t_{wtr} = 0,3+0,5 \text{ ms}$) [Wstępny raport w projekcie NCN 2017/27/B/ST8/01838 pt. "Analiza procesów fizycznych towarzyszących zapłonowi paliw wzbogaconych nanomateriałami węglowymi"]

Niezależnie od wielkości dawki, podczas spalania etanolu z CNTs uzyskuje się najmniejsze ciśnienia spalania. Spalanie etanolu, benzyny oraz etanolu ze złotem powoduje, że odnotowane maksymalne różnice ciśnienia P_{max} wynoszą $0,17 \text{ MPa}$ (przy $t = 0,3 + 0,3 \text{ ms}$). Maksymalna różnica ciśnienia podczas spalania benzyny oraz etanolu z dodatkiem CNTs wynosi $0,46 \text{ MPa}$. Jest to wartość stanowiąca około 12% wartości maksymalnej. Dodatkowo obserwuje się ograniczenie szybkości procesu spalania, gdyż maksimum spalania etanolu z CNTs jest osiągnięte znacznie później niż podczas spalania pozostałych paliw. Z nieco mniejszym opóźnieniem przebiega spalanie etanolu z zawartością złota. Różnica czasu w osiągnięciu maksimum ciśnienia między spalaniem etanolu z dodatkiem CNTs a czystym etanolem wynosi $0,8 \text{ ms}$. Dodatek złota do etanolu powoduje, że maksimum spalania jest osiągnięte około $0,1 \text{ ms}$ wcześniej niż z dodatkiem CNT. Spalanie benzyny uzyskuje ten wskaźnik około $0,4 \text{ ms}$ wcześniej niż spalanie czystego etanolu.

Podsumowując, można stwierdzić, że spalanie etanolu oraz benzyny jest dość podobne – dotyczy to osiąganego ciśnienia maksymalnego oraz czasu jego występowania. Stosowanie dodatku złota do etanolu zwiększa opóźnienie zapłonu przy zbliżonej do poprzednich szybkości spalania. Największe opóźnienie zapłonu oraz najmniejszą szybkość spalania uzyskano podczas spalania dawek etanolu z małą zawartością CNT.

10. Podsumowanie i wnioski końcowe

Nanomateriały węglowe, a szczególnie CNTs wykazują szereg unikalnych cech fizycznych i chemicznych, które pozwalają modyfikować procesy silnikowe, co wykazano w przedstawionych w tej pracy badaniach. Dotyczy to zarówno tribologii jak i spalania paliw. Przeprowadzono szereg testów laboratoryjnych, które pozwoliły na opracowanie skutecznych metod dyspergowania CNTs w paliwach takich jak etanol i benzyna, w olejach oraz w smarach.

Opracowano oryginalną metodę wytwarzania smarów plastycznych, w których rolę zagęszczacza w całości przejmują CNTs, badano również klasyczne smary plastyczne z dodatkiem śladowych ilości CNTs. W przypadkach obu smarów uzyskano w pełni stabilną strukturę o nieograniczonej trwałości, umożliwiającą przemysłową produkcję i eksploatację w normalnych warunkach bez żadnych ograniczeń. W przeciwieństwie do smarów plastycznych stabilność zawiesin CNTs w paliwach jest ograniczona w czasie, przy czym przeprowadzone testy pozwoliły na wskazanie prostych i względnie skutecznych metod zapobiegania reaglomeracji CNTs. Jedną z takich metod, skuteczną dla olejów i benzyn jest dodatek dostępnych w handlu płynów przeznaczonych do oczyszczania wtryskiwaczy paliwa lub skrzyni korbowej silników z nagarów węglowych. Wskazana została technika badań w mikroskopie SEM pozwalająca na ocenę wielkości aglomeratów CNTs w paliwach.

W pracy opisano techniki wytwarzania paliw i smarów zawierających CNTs z wykorzystaniem dyspergowania ultradźwiękowego i mieszadła szybkoobrotowego (high shear mixer). Uzyskane eksperymentalne smary i paliwa zostały poddane badaniom pozasilnikowym, z wykorzystaniem standardowych oraz zbudowanych przez autora stanowisk do badań modelowych.

Przeprowadzono serię badań według standardowej procedury oceny smarności z wykorzystaniem tribometru HFRR, gdzie jako smaru referencyjnego użyto oleju bazowego PAO oraz tego samego oleju z dodatkiem CNTs, ZDDP oraz obu tych dodatków użytych łącznie. Wykazano, że w badanych warunkach CNTs dodane do czystego oleju PAO nie poprawiają istotnie jego smarności, jednak znacznie zmniejszają zużycie w porównaniu z tym samym olejem zawierającym standardowy dodatek ZDDP. Pozwala to stwierdzić, że rola CNTs w procesach tribologicznych może mieć całkowicie inny i o wiele bardziej złożony charakter niż mechaniczne rozdzielanie powierzchni trących. Prawdopodobnie w tym przypadku kluczową funkcją CNTs w kontakcie ciernym jest transfer energii i wolnych elektronów powstających w kontakcie trących powierzchni. Wyniki przeprowadzonych badań (zarówno w spektroskopii EDS, jak i Ramana) pokazują, że w osadach toru tarcia na próbkach HFRR nie zaobserwowano CNTs. Natomiast obecność CNTs w oleju smarowym wyraźnie zmieniła stosunek Zn: P: S w warstwie przeciwzużyciowej ZDDP, tłumiąc osadzanie się siarki i jednocześnie promując osadzanie cynku i fosforu, co znacznie poprawia odporność na zużycie. Test HFRR pokazuje, że dodanie MWCNTs pozwala zmniejszyć koncentrację ZDDP przy jednoczesnym zapewnieniu tej samej wydajności AW. Jest to cenny i praktyczny wynik, ponieważ ze względu na ich toksyczność środowiskową stężenie ZDDP musi zostać zmniejszone w nowszych generacjach olejów smarowych.

W kolejnej serii przebadane zostały w tribometrach Amslera smary plastyczne z dodatkiem CNTs. W warunkach laboratoryjnych smar plastyczny można uzyskać z oleju przez dodanie 1% lub więcej CNTs o odpowiedniej morfologii i homogenizację ultradźwiękową lub z wykorzystaniem mieszadła szybkoobrotowego, przy czasie homogenizacji ograniczonym do kilku sekund. W smarze takim CNTs w całości przejmują funkcję zagęszczacza, jednak alternatywnie możliwe jest również użycie zwykłego zagęszczacza i wówczas CNTs skutecznie zmniejszają tarcie dodane do standardowego smaru w stężeniu wagowym ograniczonym do 0,01%. Przeprowadzono liczne eksperymenty dla takich smarów, zawierających śladowe ilości CNTs o zróżnicowanej morfologii, testowanych w tribometrze Amslera dla kontaktu stal – polimer. W badanych warunkach CNTs zwykle pogarszały smarowanie przeciwpróbek wykonanych z polioksymetylenu, w zależności od swojej morfologii CNTs różnie natomiast wpływały na smarowanie poliamidu. Odmienne, bardzo dobre wyniki uzyskano dla polietylenu, gdzie dodatek śladowej ilości CNTs spowodował zmniejszenie

współczynnika tarcia z wartości około 0,03 dla smaru bazowego do prawie 0,01 dla smaru eksperymentalnego z dodatkiem CNTs o najkorzystniejszej morfologii.

W kolejnym teście smary eksperymentalne zawierające CNTs użyto do smarowania standardowych metalowych łożysk tocznych. Do testów zbudowano autorskie stanowisko, gdzie na wspólnym wałku obracało się siedem łożysk ze smarami eksperymentalnymi, zawierającymi różne CNTs w stężeniu wagowym 0,01% oraz łożysko ze smarem referencyjnym. Ponownie w tym eksperymencie okazało się, że morfologia CNTs ma decydujący wpływ na ich cechy tribologiczne. Względem smaru referencyjnego odnotowano znacznie zmniejszenie drgań dla łożyska ze smarem wzbogaconym CNTs i zawierającymi pozostałości katalizatora Al_2O_3 , natomiast takie same CNTs oczyszczone z Al_2O_3 powodowały efekt odwrotny, zwiększając drgania. Ponownie zatem można stwierdzić, analogicznie jak w eksperymentach z ZDDP, że rola CNTs w procesie tarcia jest złożona.

Przeprowadzone eksperymenty tribologiczne potwierdzają zatem pierwszą tezę pracy. Wprowadzenie nanomateriałów węglowych do środków smarnych może znacząco poprawić ich własności, w szczególności prowadząc do zmniejszenia tarcia, zużycia i drgań smarowanych mechanizmów.

Badania paliw przeprowadzone na wstępie miały za zadanie weryfikację koncepcji zapłonu plazmowego, gdzie paliwo ciekłe z niewielką zawartością CNTs zapalane byłoby światłem lasera pochłanianym przez CNTs. Pochłonięta energia fotonów monochromatycznego światła lasera może prowadzić do rezonansów plazmowych, być koncentrowana na końcach CNTs i oddawana do otaczających cząsteczek węglowodorów (lub pochodnych np. etanol) i prowadzić do ich zapłonu. W eksperymencie negatywnie zweryfikowano tę teoretyczną koncepcję. CNTs dodane do paliwa mogą wprawdzie powodować efekty plazmowe, ale powodują również jednocześnie szereg innych efektów i prawdopodobnie przez swoją dużą przewodność cieplną schładzają i wygaszają ogniska samozapłonu.

Kolejną serię eksperymentów z paliwami przeprowadzono w maszynie pojedynczego sprężu. Porównawcze badania polegały na wtryskiwaniu zwykłej benzyny, etanolu oraz etanolu z CNTs a także etanolu z nanosrebrami. Paliwo zapalano konwencjonalnym systemem wysokonapięciowym ze świecą zapłonową. Stwierdzono, że nanododatki pozwalają efektywnie modyfikować przebieg procesu spalania, przy czym nanosrebro zwykle przyspiesza a CNTs spowalniają spalanie etanolu. Efekt taki może być bardzo pożądany i w określonych systemach spalania dodanie CNTs może być celowym zabiegiem zmierzającym do obniżenia maksymalnej temperatury procesu spalania i emisji NO_x .

Uzyskane wyniki badań paliw potwierdzają drugą tezę pracy. CNTs dodane do etanolu pozwalają na modyfikowanie przebiegu procesu spalania.

Nanomateriały węglowe (w tym CNTs) znajdują się obecnie nadal na stosunkowo wczesnym etapie rozwoju i istnieje zaskakująco mało ich przemysłowych zastosowań wobec oczekiwań wynikających z potencjalnie niezwykłych i korzystnych cech fizycznych i chemicznych. Obecnie cena ich produkcji, skalowalność produkcji oraz świadomość łatwych stosunkowo do opanowania zagrożeń ekologicznych nie stanowią już bariery dla zastosowań. W tej pracy oprócz zrozumienia złożoności oddziaływań CNTs w tribologii oraz w procesach spalania paliw silnikowych ważne było także, aby wskazać rzeczywiste zastosowania CNTs. Pod tym względem najbardziej obiecujące są wyniki badań uzyskane dla smarów z dodatkiem śladowych ilości CNTs do smarowania skojarzeń ciernych stal – polietylen. Taka kombinacja materiałów może występować w silnikach (prowadnice łańcucha, przekładnie urządzeń pomocniczych itp.), ale jest to też powszechnie stosowana para materiałów w ogólnych pozasilnikowych zastosowaniach w środkach transportu, np. w przekładni kierowniczej.

Warto zauważyć też inny obszar zastosowań skojarzenia stal – polietylen, np. w endoprotezach stawów. Najczęściej stosowanymi biomateriałami są: polietylen, ceramika oraz stopy metali. Powszechnie stosowane są polietylenowe panewki zamocowane w metalowej obudowie oraz głowa stawu z tlenku glinu Al_2O_3 lub stopu metali [193, 194]. Endoprotezy powinny charakteryzować się bardzo dużą trwałością, dobrymi właściwościami ślizgowymi, niskim współczynnikiem tarcia i zastosowanie CNTs w tym obszarze, jako składnika kompozytu polimerowego, otwiera duży potencjał rozwojowy w konstrukcji nowej generacji endoprotez.

11. Literatura

- [1] Margielewski L., Płaza S., Właściwości fizykochemiczne i tribologiczne pochodnych O,O-Diestrów kwasu ditiofosforowego, czasopismo Tribologia 2009, nr 3, s. 153-169
- [2] https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global_oil.php
- [3] Chłopek Z., Pojazdy samochodowe - Ochrona środowiska naturalnego, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2003
- [4] Merkisz J., Ekologiczne problemy silników spalinowych, Tom I i II, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999
- [5] Degobert P., Automobiles and Pollution, Society of Automotive Engineers, Warrendale 1995
- [6] Bernhardt M., Michałowska J., Radzimirski S., Motoryzacyjne skażenia powietrza, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 1976
- [7] J.T. Kiehl, Kevin E. Trenberth, Earth's annual global mean energy budget, „Bulletin of the American Meteorological Society”, 78, 2018, s. 197–208
- [8] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2017 (April 2019) EPA 430-R-19-001 (<https://www.epa.gov/>) Environmental Protection Agency
- [9] World Energy Outlook 2018 Publications International Energy Agency (IEA) (<http://www.iea.org/>)
- [10] National Aeronautics and Space Administration Goddard Institute for Space Studies (NASA GISS) (<https://data.giss.nasa.gov/>)
- [11] D. Gohlke and Y. Zhou, “Impacts of Electrification of Light-Duty Vehicles in the United States, 2010 – 2017,” ANL (Argonne National Laboratory), Lemont, IL USA, ANL/ESD-18/1, 2018 (<https://www.anl.gov/>)
- [12] Hebda M., Janecki M., Tarcie, smarowanie i zużycie części maszyn, WNT, Warszawa 1972
- [13] Krawiec S., Wpływ synergizmu wybranych napełniaczy w smarze na zwiększenie trwałości ślizgowych węzłów maszyn, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998
- [14] Kowal A., Opory w ruchu oscylacyjnym mechanizmów maszyn górniczych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 2005
- [15] Laber A., Studium wykorzystania dodatków eksploatacyjnych do olejów smarowych w systemach tribologicznych, Wydawnictwo Uniwersytetu Zielonogórskiego 2012
- [16] Krawiec S., Kompozycje smarów plastycznych i stałych w procesie tarcia stalowych węzłów maszyn, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej 2011
- [17] Płaza S., Margielewski L., Celichowski G., Wstęp do tribologii i tribochemia, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego 2005
- [18] Kosteci B. J., Nosovski J. G., Bersadski L. I., Karaulov A. K., Nadezhnost i dolgovechnost mashin, Wydawnictwo Tehnika, Kiev 1975
- [19] Gaberscik G., Meldt W., Tripolt W., Trzesniowski M., Durch Reibungsoptimierung zur Verbrauchsreduktion, MTZ 03/2006
- [20] Wrona J. Wrona R., Straty mechaniczne tłokowych silników spalinowych, Zeszyty Naukowe WSEI 2012
- [21] Iskra A., Możliwość ograniczenia strat tarcia w warunkach odwodowo-wzdłużnego generowania filmu olejowego między tłokiem a cylindrem, Międzynarodowa Konferencja Naukowa Silników Spalinowych, Nałęczów 2000
- [22] Niewiarowski K., Tłokowe silniki spalinowe, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, tom I, Warszawa 1983
- [23] Jędrzejowski J., Mechanika układów korbowych silników samochodowych, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności Warszawa 1986
- [24] Legutko S., Eksploatacja maszyn, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2007
- [25] Słowiński B., Inżynieria eksploatacji maszyn, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2014
- [26] Burakowski T., Wierzchoń T., Inżynieria powierzchni metali – podstawy, urządzenia, technologie, WNT, Warszawa 1995
- [27] Siczek K., Badania i modelowanie procesów tribologicznych zachodzących w układzie gniazdo – lekki zawór – prowadnica w rozrządach tłokowych silników spalinowych, zeszyty naukowe nr. 1138, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2012

- [28] M. Blümm, A. Baberg, F. Dörnenburg, D. Leitzmann, Innovative Schaftbeschichtungen für Ottound Dieselmotorkolben, „MTZ Worldwide e-Magazin” 2012, vol. 77, issue 2
- [29] <http://www.federalmogul.com/en-US/OE/Products>
- [30] Iskra A., Babiak M., Kałużny J., Wpływ zastosowania warstwy CNTs na powierzchni nośnej tłoka na straty tarcia, Silniki Spalinowe, czasopismo naukowe nr 4/2014 (159), Wydawnictwo Polskiego Towarzystwa Naukowego Silników Spalinowych, Bielsko-Biała 2014
- [31] Kałużny J., Eksperymentalne zastosowania CNTs w konstrukcji tłokowego silnika spalinowego, Politechnika Poznańska, Poznań 2013
- [32] Kałużny J., Iskra A., Babiak M., Krzymieć P., Selected applications of carbon nanotubes in construction of internal combustion engine, journal of Polish CIMAC, Gdansk 2014, vol. 9, no. 2
- [33] Iskra A., Babiak M., Kałużny J., Giersig M., Kempa K., Stabilizing piston speed with a layer of carbon nanotubes on the lateral surface of the piston, Gdansk 2013, vol. 8, no. 1
- [34] Kałużny J., Merksiz J., Kempa K., Gapinski B., Wróblewski E., Stepanenko A., Al-Karawi M., Friction reducing performance of carbon nanotubes covered pistons in internal combustion engines—engine test results, Combust Engines 2018, 172, 14–24
- [35] Kałużny J., Iskra A., Giersig M., Kempa K., The application of carbon nanotubes for reducing the friction losses of internal combustion engine, Combust Engines 2015, 162, 64–77
- [36] Wróblewski E., Iskra A., Babiak M., Innowacyjne technologie konstrukcji tłoków w aspektach redukcji strat tarcia oraz zużycia paliwa silnika spalinowego, zeszyty naukowe nr. 59, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2016
- [37] Wróblewski E., Babiak M., Iskra A., Innowacyjne zastosowanie grafenu w konstrukcji silników spalinowych w aspektach redukcji strat tarcia oraz zużycia paliwa, zeszyty naukowe nr. 74, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2017
- [38] Kostecki B. I., Trenie, smazka i iznos w mashinah , Wydawnictwo Tehnika, Kiev 1970
- [39] Pytko S., Podstawy tribologii i techniki smarowniczej, Wydawnictwo AGH, Kraków 1989
- [40] Lawrowski Z., Tribologia. Tarcie zużywanie i smarowanie, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008
- [41] Wachal A., Pewne zagadnienia pojęcia smarności. Technika Smarownicza, 1973, Nr 5, 129–139
- [42] Hebda M., Wachal A., Trybologia, WNT, Warszawa 1980
- [43] Fuks G.I., Vlijanie polimolekularynogo granichnogo sloya na staticheskoe trenie. Zb. „Teoria smazochno go dejstviya i novye materialy”, Nauka, Moskva 1965
- [44] Kałdoński T., Tribologia i płyny eksploatacyjne, cz. I, Wybrane problemy tribologii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 1995
- [45] Zwierzycki W., Oleje smarowe. Dobór i użytkowanie, Rafineria Nafty Glimar - Instytut Technologii Eksploatacji, Gorlice - Radom 1998
- [46] API Publication 1509, Engine oil and licensing certification system, 14th ed. American Petroleum Institute 1996
- [47] Beran E., Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008
- [48] Zwierzycki W., Oleje paliwa i smary dla motoryzacji i przemysłu, Rafineria Nafty Glimar - Instytut Technologii Eksploatacji, Gorlice - Radom 2001
- [49] Chichinadze A.V. (red.), Osnovy tribologii (trenie, iznos, smazka), Praca zbiorowa, Nauka i Tekhnika, Moskva 1995
- [50] Zwierzycki W., Oleje i smary przemysłowe, Rafineria Nafty Glimar - Instytut Technologii Eksploatacji, Gorlice - Radom 1999
- [51] Laber S., Badania własności eksploatacyjnych i smarnych uszlachetnicza metalu Motor Life Professional, Wydawnictwo Uniwersytetu Zielonogórskiego 2003
- [52] Matuszewska A., Grądkowski M., Wpływ temperatury węzła tarcia na przeciwzużyciowe działanie dodatków smarnych, czasopismo Tribologia 2002, nr 5, s. 1469-1477
- [53] Westerfield C., Agnew S., IR study of the chemistry of boundary lubrication with high temperatures and high pressure shear, Wear, 181–183 (1995), 805–809
- [54] Mucha J., Stańkowski L., Smary plastyczne (cz. II), Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji 1993, nr 5, s. 22–23

- [55] Ishchuk Y.L., *Lubricating Grease Manufacturing Technology*, New Age International 2008, s. 25–70
- [56] Czarny R., *Smary plastyczne*, WNT, Warszawa 2004
- [57] Kozdrach R., Bajer J., Drabik J., Wpływ rodzaju zagęszczacza na charakterystyki tribologiczne smarów plastycznych, *czasopismo Tribologia* 2011, nr 1, s. 73-83
- [58] Fuks G. I., *Dobavki k plastichnym smazkam*, Himjya, Moskva 1982
- [59] Sinicyn V. V., *Plastichnyje smazki w SSSR*, Moskva 1984
- [60] Wachal A., Kulczycki A., Trybologiczne własności smarów plastycznych zawierających polimery niskotarciowe, *czasopismo Tribologia* 1986, nr 4–5, s. 21–23
- [61] Lee J., Cho S., Hwang Y., Lee Ch., Kim S. H.: Enhancement of Lubrication Properties of Nano-Oil by Controlling the Amount of Fullerene Nanoparticles, *Tribology Letters* 2007, vol. 28, s 202–203
- [62] Krasodowski W., Rembiesa-Smiszek A., Skibinska A., Nanocząstki w środkach smarowych, *Nafta-Gaz* 2013, nr 3, s. 220–225
- [63] Pottuz L. J., Vacher B., Ohmae N., Martin J. M., Epicier T.: Anti-wear and Friction Reducing Mechanisms of Carbon Nano-onions as Lubricant Additives, *Tribology Letters* 2008, vol. 30, s. 69–80
- [64] Krasodowski M., Krasodowski W., Ziemianski L., Nanotechnologia a przemysł naftowy, *Nafta-Gaz* 2009, nr 1, s. 83–92
- [65] Mazela W., Krasodowski W., Pajda M., Dyspersje funkcjonalizowanych nanostruktur węglowych w oleju napędowym, *Nafta-Gaz* 2013, nr 10, s. 773–778
- [66] Garkunov D. N., Kragelskij L. W., Polakow A. A., *Izбирatelnyj perenos w uzłah trenija (Effekt bezyznosnosti)*, Wydawnictwo Transport, Moskva 1969
- [67] Garkunov D. N., *Tribotechnika. Iznos i bezyznosnost*, Wydawnictwo MSXA, Moskva 2001
- [68] Garkunov D. N., *Tribotechnika. Mashinostroenie*, Moskva 1985
- [69] Polzer G., Meissner F., *Osnovy treniya i iznashivaniya*. Mashinostroenie, Wydawnictwo Moskva 1983
- [70] Taniewski M., *Technologia chemiczna – surowce*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 2000
- [71] Grzywa E., Molenda J., *Technologia podstawowych syntez organicznych tom 1*, WNT Warszawa 2008
- [72] Przygocki W., Włochowicz A., *Nanorurki i fulereny. Właściwości i zastosowanie*, WNT, 2004
- [73] Rauti R., Musto M., Bosi S., Prato M., Ballerini L., Properties and behavior of carbon nanomaterials when interfacing neuronal cells: How far have we come? *Carbon*, 143 (2019) 430–446
- [74] Li Q., Song J., Besenbacher F., Dong M., Two-dimensional material confined water, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 119–127
- [75] Yu D., Goh K., Wang H., Wei L., Jiang W., Zhang Q., Dai L., Chen Y., Scalable synthesis of hierarchically structured carbon nanotube/graphene fibres for capacitive energy storage, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 555–562
- [76] Xue Q., Chen H., Li Q., Yan K., Besenbacher F., Dong M., Room-temperature high-sensitivity detection of ammonia gas using the capacitance of carbon/silicon heterojunctions, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 288–291
- [77] Sun H., You X., Deng J., Chen X., Yang Z., Ren J., Peng H., Novel graphene/carbon nanotube composite fibers for efficient wire-shaped miniature energy devices, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2868–2873
- [78] Ge C., Du J., Zhao L., Wang L., Liu Y., Li D., Yang Y., Zhou R., Zhao Y., Chai Z., Chen C., Binding of blood proteins to carbon nanotubes reduces cytotoxicity, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108 (2011) 16968–16973
- [79] Liu Y., Dong X., Chen P., Biological and chemical sensors based on graphene materials, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2283–2307
- [80] He H., Pham-Huy L.A., Dramou P., Xiao D., Zuo P., Pham-Huy C., Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine, *BioMed Research International*, 2013, No. 578290
- [81] Zhang W., Zhang Z., and Zhang Y., The application of carbon nanotubes in target drug delivery systems for cancer therapies, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 555–577
- [82] Nasibulin A.G., et al., A novel cement-based hybrid material, *New J Phys.* 11 (2009) No 023013
- [83] Mittal G., Dhand V., Rhee K.Y., Park S-J., Lee W.R., A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *J Ind. Eng. Chem.*, 21 (2015) 11–25
- [84] Kausar A., Rafique I., Muhammad B., Review of Applications of Polymer/Carbon Nanotubes and Epoxy/CNT Composites, *Polym-Plast. Technol.*, 55 (2016) 1167–1191

- [85] Ahmad K., Pan W., Microstructure-toughening relation in alumina based multiwall carbon nanotube ceramic composites, *J Eur Ceram Soc.* 35 (2015) 663–671
- [86] Ma P., Zhang Y., Perspectives of carbon nanotubes/polymer nanocomposites for wind blade materials, *Renew Sustain Energy Rev.*, 30 (2014) 651–660
- [87] Ng K-W., Lam W., Pichiah S., A review on potential applications of carbon nanotubes in marine current turbines, *Renew Sustain Energy Rev.*, 28 (2013) 331–339
- [88] Peddini S. K., Bosnyak C. P., Henderson N. M., Ellison C. J., Paul D. R., Nanocomposites from styrene-butadiene rubber (SBR) and multiwall carbon nanotubes (MWCNT) part 1: morphology and rheology. *Polymer.*, 55 (2014) 258–70
- [89] Yao X., Hawkins S. C., Falzon B. G., An advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs, *Carbon* 136 (2018) 130–138
- [90] de Volder M.F., Tawfick S.H., Baughman R.H., Hart A.J., Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science* 339 (2013) 535–539
- [91] Tong J., Zimmerman M. C., Li S., Yi X., Luxenhofer R., Jordan R., Kabanov A. V., Neuronal uptake and intracellular superoxide scavenging of a fullerene (C60)-poly(2-oxazoline)s nanoformulation, *Biomaterials* 32 (2011) 3654–3665
- [92] Uritu C. M., et al. Hybrid fullerene conjugates as vectors for DNA cell-delivery, *J Mater Chem B.*, 3 (2015) 2433–46
- [93] Kato S., Taira H., Aoshima H., Saitoh Y., Miwa N., Clinical evaluation of fullerene-C 60 dissolved in squalane for anti-wrinkle cosmetics, *J Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (2010) 6769–6774
- [94] Bergeson L. L., Cole M.F., Fullerenes used in skin creams, *Nanotechnol Law Bus.* 9 (2012) 114–120
- [95] Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y.S., Synthesis of graphene and its applications: a review, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 35 (2010) 52–71
- [96] Zaytseva O., Neumann G., Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications, *Chem. Biol. Technol. Agric.*, 3 (2016) No 17
- [97] Raport “Carbon Nanotubes (CNT) Market by Type, Method, Application - Global Forecast to 2023” październik 2018; https://www.researchandmarkets.com/research/jrjnq4/the_global_carbon?w=5 (dostęp 02.06.2020)
- [98] Kaur R., Vatta P., Kaur M., Carbon Nanotubes: A Review Article, *IJRASET*, 6 (2018) 5075–5079
- [99] Dobrzańska-Danikiewicz A.D., Łukowiec D., Cichocki D., Wolany W., Carbon nanotubes manufacturing using the CVD equipment against the background of other methods, *Arch. Mater. Sci. Eng.* 64 (2013) 103–109
- [100] Journet C., Picher M., Jourdain V., Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth, *Nanotechnology* 23 (2012) No 142001
- [101] Yudasaka M., Kasuya Y., Kokai F., Takahashi K., Takizawa M., Bandow S., Iijima S., Causes of different catalytic activities of metals in formation of single-wall carbon nanotubes, *Appl. Phys. A-Mater.* 74 (2002) 377–385
- [102] Dupuis A.-C., The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – a review, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 929–961
- [103] Xie X. L., Mai Y. W., Zhou X. P., Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Mat. Sci. Eng. R: Reports* 49 (2005) 89–112
- [104] Vlachogianni T., Perdicaris S., Valavanidis A., Engineered Nanomaterials for Biomedical Applications, Pharmaceuticals, Personal Care Products and Skin Protection. *Toxicological Problems and Risk Assessment to Humans*, *Pharmakeftiki* 25, (2013) 109–122
- [105] Francis A.P., et al. One time nose-only inhalation of MWCNTs: exploring the mechanism of toxicity by intermittent sacrifice in Wistar rats. *Toxicol, Reports* 2 (2015) 111–120
- [106] Sharma M., et al. Predicting pulmonary fibrosis in humans after exposure to multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), *Arch Toxicol* 90 (2016) 1605–1622
- [107] Laux P., et al. Challenges in characterizing the environmental fate and effects of carbon nanotubes and inorganic nanomaterials in aquatic systems, *Environ. Sci.: Nano.* 5 (2018) 48–63
- [108] Zhao X., Liu R., Recent Progress and Perspectives on the Toxicity of Carbon Nanotubes at Organism, Organ, Cell, and Biomacromolecule Levels, *Environ. Int.* 40 (2012) 244–255
- [109] Mwangi J., Wang N., Ingersoll C., Hardesty D., Brunson E., Li H., Toxicity of carbon nanotubes to freshwater aquatic invertebrates, *Environ. Toxicol. Chem.* 31 (2012) 1823–1830

- [110] Rodriguez-Yañez Y., Muñoz B., Albores A., Mechanisms of toxicity by carbon nanotubes, *Toxicol. Mech. Methods* 23 (2013) 178–195
- [111] Schins R. P. F., Albrecht C., Gerloff K., van Berlo D., Genotoxicity of carbon nanotubes, w: Donaldson K., Poland C., Duffin R., Bonner J. (Eds.), *The Toxicology of Carbon Nanotubes*, Cambridge University Press, Cambridge, 2012
- [112] Donaldson K., Poland C. A., Murphy F. A., Macfarlane M., Chernova T., Schinwald A., Pulmonary toxicity of carbon nanotubes and asbestos—similarities and differences, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 65 (2013) 2078–2086
- [113] Sargent L.M., et al. Promotion of lung adenocarcinoma following inhalation exposure to multiwalled carbon nanotubes, *Part. Fibre Toxicol.* 11 (2014) 1–18
- [114] Mishra A., Rojanasakul Y., Chen B. T., Castranova V., Mercer R. R., Wang L., Assessment of pulmonary fibrogenic potential of multiwalled carbon nanotubes in human lung cells. *J. Nanomater.* 2012 (2012) no. 930931
- [115] Mercer R. R., et al. Distribution and fibrotic response following inhalation exposure to multi-walled carbon nanotubes, *Part Fibre Toxicol.* 10 (2013) no 33
- [116] Arul Prakash Francis, Thiyagarajan Devasena, Toxicity of carbon nanotubes: A review, *Toxicol. Ind. Health* 34 (2018) 200–210
- [117] Duke K. S., Bonner J. C., Mechanisms of carbon nanotube-induced pulmonary fibrosis: a physicochemical characteristic perspective. *Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol.* 10 (2018) No 1498
- [118] Dong J., Ma Q., Integration of inflammation, fibrosis, and cancer induced by carbon nanotubes, *Nanotoxicology* 13 (2019) 1244–1274
- [119] Rydman E., et al. Raport końcowy w ramach projektu nr 109137 Evaluation of the health effects of carbon nanotubes, Finnish Institute of Occupational Health 2013.
- [120] Chen T., et al. Epithelial–mesenchymal transition involved in pulmonary fibrosis induced by multi-walled carbon nanotubes via TGF-beta/Smad signaling pathway, *Toxicol. Lett.* 226 (2014) 150–162
- [121] Vietti G., et al. Towards predicting the lung fibrogenic activity of nanomaterials: experimental validation of an in vitro fibroblast proliferation assay, *Part Fibre Toxicol.* 10 (2013) no 52
- [122] Li R., et al. The surface charge and cellular processing of covalently functionalized multiwall carbon nanotubes determine pulmonary toxicity, *ACS Nano* 7 (2013) 2352–2368
- [123] Ursini C. L., et al. Differences in cytotoxic, genotoxic, and inflammatory response of bronchial and alveolar human lung epithelial cells to pristine and COOH-functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Biomed. Res. Int.* 2014 (2014) no 359506
- [124] Taylor A.J., et al. Atomic layer deposition coating of carbon nanotubes with aluminum oxide alters pro-fibrogenic cytokine expression by human mononuclear phagocytes in vitro and reduces lung fibrosis in mice in vivo, *PLoS ONE* 9 (2014) no 106870
- [125] Ryman-Rasmussen J.P., et al. Inhaled carbon nanotubes reach the subpleural tissue in mice, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 747–751
- [126] Sauer U.G., Aumann A., Ma-Hock L., Landsiedel R., Wohlleben W., Influence of dispersive agent on nanomaterial agglomeration and implications for biological effects in vivo or in vitro, *Toxicol. In Vitro* 29 (2015) 182–186
- [127] NIOSH raport: Current intelligence bulletin 65: occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2013-145/pdfs/2013-145.pdf>, (2013)
- [128] Han J.H., et al. Monitoring multiwalled carbon nanotube exposure in carbon nanotube research facility, *Inhal. Toxicol.* 20 (2008) 741–749
- [129] Aldieri E., et al. The role of iron impurities in the toxic effects exerted by short multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) in murine alveolar macrophages, *J Toxicol. Environ. Health A* 76 (2013) 1056–1071
- [130] Hamilton R. F., Buford M., Xiang C., Wu N., Holian A., NLRP3 inflammasome activation in murine alveolar macrophages and related lung pathology is associated with MWCNT nickel contamination, *Inhal. Toxicol.* 24 (2012) 995–1008
- [131] Ellinger-Ziegelbauer H., Pauluhn J., Pulmonary toxicity of multi-walled carbon nanotubes (Baytubes) relative to alphaquartz following a single 6h inhalation exposure of rats and a 3 months post-exposure period. *Toxicology* 266 (2009) 16–29
- [132] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Amyloid> (dostęp 01.07.2020r.)

- [133] Alessio Facciola, et al. Carbon nanotubes and central nervous system: Environmental risks, toxicological aspects and future perspectives, *Environ. Toxicol. Phar.* 65 (2019) 23–30
- [134] Albini A., et al., Environmental impact of multi-wall carbon nanotubes in a novel model of exposure: systemic distribution, macrophage accumulation, and amyloid deposition, *Int. J. Nanomed.* 10 (2015) 6133–6145
- [135] Lopez-Cuesta J.-M., Longuet C., Chivas-Joly C., Thermal degradation, flammability, and potential toxicity of polymer nanocomposites, w: Njuguna J., Pielichowski K., Zhu H. (Eds.), *Health and Environmental Safety of Nanomaterials*, Woodhead Publishing (2014) 278–310
- [136] Pielichowski K., Michalowski S., Nanostructured flame retardants: performance, toxicity, and environmental impact, w: Njuguna J., Pielichowski K., Zhu H. (Eds.), *Health and Environmental Safety of Nanomaterials*, Woodhead Publishing (2014) 251–277
- [137] Galloway T., Lewis C., Dolciotti I., Johnston B. D., Moger J., Regoli F., Sublethal toxicity of nano-titanium dioxide and carbon nanotubes in a sediment dwelling marine polychaete, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 1748–1755
- [138] Allegri M., et al. Toxicity determinants of multi-walled carbon nanotubes: the relationship between functionalization and agglomeration, *Toxicol. Rep.* 3 (2016) 230–243
- [139] Petersen E. J., Ecotoxicological effects of carbon nanotubes: test methods and current research, w: Njuguna J., Pielichowski K., Zhu H. (Eds.), *Health and Environmental Safety of Nanomaterials*, Woodhead Publishing (2014) 175–199
- [140] Petersen E. J., Pinto R. A., Landrum P. F., Weber W. J., Influence of carbon nanotubes on pyrene bioaccumulation from contaminated soils by earthworms, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 4181–4187
- [141] Petersen E. J., Huang Q., Weber W.J., Relevance of octanol-water distribution measurements to the potential ecological uptake of multi-walled carbon nanotubes, *Environ. Toxicol. Chem.* 29 (2010) 1106–1112
- [142] Petersen E. J., Pinto R. A., Zhang L., Huang Q., Landrum P. F., Weber W. J., Effects of polyethyleneimine-mediated functionalization of multi-walled carbon nanotubes on earthworm bioaccumulation and sorption by soils, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 3718–3724
- [143] Petersen E. J., Huang Q., Weber W.J., Ecological uptake and depuration of carbon nanotubes by *Lumbriculus variegatus*, *Environ. Health Perspect.* 116 (2008) 496–500
- [144] Chung H., Son Y., Yoon T. K., Kim S., Kim W., The effect of multi-walled carbon nanotubes on soil microbial activity, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74 (2011) 569–575
- [145] Petersen E. J., Pinto R. A., Mai D. J., Landrum P. F., Weber W. J., Influence of polyethyleneimine graftings of multi-walled carbon nanotubes on their accumulation and elimination by and toxicity to *Daphnia magna*, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 1133–1138
- [146] Petersen E. J., Akkanen J., Kukkonen J. V. K., Weber W. J., Biological uptake and depuration of carbon nanotubes by *Daphnia magna*, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2969–2975
- [147] Mouchet F., et al. Characterisation and in vivo ecotoxicity evaluation of double-wall carbon nanotubes in larvae of the amphibian *Xenopus laevis*, *Aquat. Toxicol.* 87 (2008) 127–137
- [148] Mouchet F., Landois P., Puech P., Pinelli E., Flahaut E., Gauthier L., Carbon nanotube ecotoxicity in amphibians: assessment of multiwalled carbon nanotubes and comparison with double-walled carbon nanotubes, *Nanomedicine* 5 (2010) 963–974
- [149] Wild E., Jones K. C., Novel method for the direct visualization of in vivo nanomaterials and chemical interactions in plants, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 5290–5294
- [150] Khodakovskaya M. V., et al. Complex genetic, photothermal, and photoacoustic analysis of nanoparticle-plant interactions, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 108 (2011) 1028–1033
- [151] Chauveau V., Le pouvoir lubrifiant des nanotubes de carbone; PhD dissertation. L’Ecole Centrale de Lyon, 2010
- [152] Huang Y.Y., Terentjev, E.M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization and composite properties. *Polymers.* 2012, 4, 275-295
- [153] Kałużny J. et al., Lubricating performance of carbon nanotubes in internal combustion engines – engine tests results for CNT enriched oil, *IJAT*, 2017, 18(6)
- [154] Kałużny J., et al., Machine Learning Approach for Application-Tailored Nanolubricants’ Design, *Nanomaterials* 2022, nr 12 (10), 1765

- [155] Kałużny J., Merkisz J., Gallas D., Runka T., Kozak M., Pielecha I. An innovative system for piston engine combustion with laser-induced ignition of the hydrocarbon fuel consisting carbon nanotubes. *Combustion Engines*. 2017, 168(1), 3-14. doi: 10.19206/CE-2017-101
- [156] Kałużny J., Merkisz J., Stepanenko A. et al. Piston assembly in the most powerful 2.0l diesel engine – case study of the current tribological system and innovative concepts for the future. *Combustion Engines*. 2017, 171(4), 127-133. DOI: 10.19206/CE2017-421
- [157] Ajayan P.M., Terrones M., De La Guardia A., Huc V. et al. Nanotubes in a flash ignition and reconstruction. *Science*. 2002, 296, 705
- [158] Aluker E.D., Krechetov A.G., Mitrofanov, A.Y., Zverev A.S. et al. Understanding limits of the thermal mechanism of laser initiation of energetic materials. *The Journal of Physical Chemistry*. 2012, 116, 24482-24486
- [159] Badakhshan A., Danczyk S. Ignition of nanoparticles by a compact camera flash. Air Force Research Laboratory Combustion Devices Branch, In-House Interim Report, September 2014
- [160] Singamaneni S., Shevchenko V., Bliznyuk V. Unusual ignition behavior of polyurethane/carbon nanotube composites with a He–Ne laser excitation (632.8 nm) during micro-Raman spectroscopy. *Carbon*. 2006, 44, 2191-2195
- [161] Sysoev N.N., Osipov A.I., Uvarov A.V., Kosichkin, O.A. Flash ignition of a carbon nanotube, *Moscow University Physics Bulletin* 2011,10, 66(5)
- [162] Trewartha S. Light ignition of carbon nanotubes for the initiation of energetic materials. PhD Thesis, Flinders University 2015, School of Chemical and Physical Sciences
- [163] Tseng S.H., Tai N.H., Hsu W.K., Chen L.J. et al. Ignition of carbon nanotubes using a photoflash. *Carbon*. 2007, 45, 958-964
- [164] Wang Y., Plummer E.W., Kempa K.; *Foundations of Plasmonics; Advances in Physics*, Oct. 2011
- [165] Carlucci A.P., Ciccarella G., Strafella L., Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) as ignition agents for air/methane mixtures. *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 2016, 15, 699-704
- [166] Carlucci A.P., Strafella L. Air-methane mixture ignition with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and comparison with spark ignition. *Energy Procedia*. 2015, 82, 915-920
- [167] Carlucci A.P., Visconti P., Primiceri P., Stra-Fella L. et al. Photo-induced ignition of different gaseous fuels using carbon nanotubes mixed with metal nanoparticles as ignitor agents'. *Combustion Science and Technology*. Accepted for publication, posted online: 08.11.2016
- [168] Chehroudi B. Activation and control of autoignition in HCCI engines using volumetrically-distributed ignition of as-produced single-walled carbon nanotubes. *SAE Technical Paper*. 2012, 2012-01-1691
- [169] Chehroudi B. Minimum ignition energy of the light-activated ignition of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). *Combustion and Flame*. 2012, 159, 753-756
- [170] Mirzajanzadeh M., Tabatabaei M., Ardjmand M., Rashidi A. et al. A novel soluble nano-catalysts in diesel–biodiesel fuel blends to improve diesel engines performance and reduce exhaust emissions. *Fuel*. 2015, 139, 374-382
- [171] Banapurmath N.R., Radhakrishnan S., Tumbal A.V., Narasimhalu T.N. et al. Experimental investigation on direct injection diesel engine fuelled with graphene, silver and multiwalled carbon nanotubes-biodiesel blended fuels. *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*. 2014, 3, 129-138
- [172] Rashedul H.K., Masjuki H.H., Kalam M.A., Ashraful A.M. et al. The effect of additives on properties, performance and emission of biodiesel fuelled compression ignition engine. *Energy Conversion and Management*. 2014, 88, 348-364
- [173] Sarvestani N.S., Rohani A., Farzad A., Aghkhani M.H. Modeling of specific fuel consumption and emission parameters of compression ignition engine using nanofluid combustion experimental data. *Fuel Processing Technology*. 2016, 154, 37-43
- [174] Kish S.S., Rashidi A., Aghabozorg H.R., Moradi L. Increasing the octane number of gasoline using functionalized carbon nanotubes. *Applied Surface Science*. 2010, 256, 3472-3477
- [175] Wang J., Onasch T.B., Ge X., Collier S. et al. Observation of fullerene soot in eastern China. *Environmental Science & Technology Letters*. 2016, 3, 121-126
- [176] Dodd R., Mullett J., Carroll S., Dearden G. et al. Laser ignition of an IC test engine using an Nd: YAG laser and the effect of key laser parameters on engine combustion performance. *Lasers in Engineering*. 2007, 17(3), 1554-2971
- [177] Morsy M.H. Review and recent developments of laser ignition for internal combustion engines applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, 16(7), 4849-4875

- [178] Phuoc T.X. Laser-induced spark ignition fundamental and applications. *Optics and Lasers in Engineering*. 2006, 44, 351- 397
- [179] Szczerek M., Metodologiczne problemy systematyzacji eksperymentalnych badań tribologicznych, Wydawnictwo ITeE, Radom 1998
- [180] Szczerek M., Wiśniewski M., Tribologia i tribotechnika, Wydawnictwo ITeE, Radom 2000
- [181] Zwierzycki W., Wybrane zagadnienia zużycia się materiałów w ślizgowych węzłach tarcia, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 1990
- [182] Cempel C., Tomaszewski F., Diagnostyka maszyn. Zasady ogólne, przykłady zastosowań. Wydawnictwo MCNEMT, Radom 1992
- [183] Cholewa W., Moczulski W., Diagnostyka techniczna maszyn – pomiary i analiza sygnałów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993
- [184] Norma PN-82/H-04332, Badanie zużycia metali lub ich warstw dyfuzyjnych w procesie tarcia ślizgowego przy stałym nacisku na maszynie Amslera
- [185] Kulczycki A., Dzięgielewski W., Ozimina D., The influence of chemical structure of synthetic hydrocarbons and alcohols on lubricity of CI engine fuels, and aviation fuels, *Tribologia* 2017, nr 3, st. 91–100
- [186] Crockett R.M., Derendinger, M.P., Hug, P.L., Roos S., Wear and Electrical Resistance on Diesel Lubricated Surfaces Undergoing Reciprocating Sliding, *Tribology Letters* 2004, 16, 3
- [187] Erdemir A., Ramirez G., Eryilmaz O.L., Narayanan B., Liao Y., Kamath, Sankaranarayanan S Carbon-based tribofilms from lubricating oils, *Nature* 2016; 536:67–71
- [188] Xiang L., Gao C., Wang Y., Pan Z., Hu D., Tribological and tribochemical properties of manganite nanoflakes as additives in oil lubricants, *Particuology* 2014; 17:136-144
- [189] Uy D., Simko S. J., Carter R. O., Jensen R. K., Gangopadhyay A. K., Characterization of anti-wear films formed from fresh and aged engine oils, *Wear* 2007; 263:1165-1174
- [190] Gachot C., Hsu C., Suárez S., Grützmacher P., Rosenkrantz A., Stratmann A., Jacobs G., Microstructural and chemical characterization of the tribolayer formation in highly loaded cylindrical roller thrust bearings, *Lubricants* 2016; 4:19
- [191] Kałużny J., Waligorski M. et al. Reducing friction and engine vibrations with trace amounts of carbon nanotubes in the lubricating oil. *Tribology International*. 2020, 151, 106484
- [192] <https://www.bksv.com/>
- [193] Dragan S.: Badania nad wpływem konstrukcji trzpienia endoprotezy bezcementowej i rozkładu sił występujących w kości udowej pod wpływem obciążeń na zaburzenia pierwotnej stabilności. Rozprawa doktorska. Akademia Medyczna, Wrocław 1992
- [194] Kusz D.: Zastosowanie badania densytometrycznego w ocenie wyników endoprotezoplastyk stawu biodrowego z uwzględnieniem komputerowej symulacji rozkładów naprężeń w tkance kostnej okołoprotezowej. Rozprawa habilitacyjna. Zakład poligrafii Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach, Katowice 1998
- [195] Kałużny J., Kulczycki A., Dzięgielewski W. et al. The Indirect Tribological Role of Carbon Nanotubes Stimulating Zinc Dithiophosphate Anti-Wear Film Formation. *Nanomaterials* 2020, 10, 1330 (<https://www.doi.org/10.3390/nano10071330>)