

mgr inż. Oleksandr Stepanenko

Innowacyjne zastosowania nanomateriałów węglowych w tłokowych silnikach spalinowych

Promotor: dr hab. inż. Jarosław Kałużny

Promotor pomocniczy: dr inż. Adam Marek

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 właściwości, 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 uzyskać 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 nanosrebrami. 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.

mgr inż. Oleksandr Stepanenko

The Innovative Applications of Carbon Nanomaterials in the Internal Combustion Engines

Promotor: dr hab. inż. Jarosław Kałużny

Promotor pomocniczy: dr inż. Adam Marek

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 nanotube (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.