

Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Uniwersytetu Łódzkiego

mgr inż. Wiktor Stanek

**Ocena właściwości tribologicznych
i możliwości zastosowania nanocząstek metalicznych
i tlenkowych w innowacyjnych produktach
chłodząco-smarujących, wykorzystywanych
w procesie obróbki metali**

Evaluation of tribological properties and possible applications of
metallic and oxide nanoparticles in innovative cutting fluids used
in metalworking

Promotor:

Dr hab. Michał Cichomski, prof. UŁ

Opiekun pomocniczy z miejsca zatrudnienia:

Dr inż. Tadeusz Hładki

FUCHS OIL Corporation (PL) Sp. z o.o.

Praca doktorska wykonana w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki
„Doktorat wdrożeniowy 2021” w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych
i Przyrodniczych UŁ, Wydział Chemii, Katedra Technologii i Chemii
Materiałów oraz w firmie FUCHS OIL CORPORATION (PL)

Łódź 2026



Praca doktorska finansowana w ramach V edycji programu
Ministra Edukacji i Nauki „Doktorat wdrożeniowy 2021”,
nr umowy DWD/5/0323/2021.

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW	6
WPROWADZENIE	8
ANALIZA STANU WIEDZY	11
1. Tribologia, mikro/nanotribologia	11
1.1. Definicje i podstawowe pojęcia	11
1.2. Tarcie.....	12
1.3. Smarowanie przy różnych rodzajach tarcia	14
1.4. Zużycie tribologiczne i jego rodzaje	17
1.5. Tribologia procesu obróbki skrawaniem.....	19
2. Ciecze chłodząco-smarujące.....	24
2.1. Rola cieczy obróbkowych w procesach obróbki skrawaniem	24
2.2. Wymagania dla cieczy obróbkowych	26
2.3. Klasyfikacja cieczy obróbkowych	27
2.4. Ciecze chłodząco-smarujące na bazie oleju nieemulgującego w wodzie	29
2.5. Ciecze chłodząco-smarujące na bazie oleju mineralnego emulgującego z wodą	30
2.6. Ciecze chłodząco-smarujące na bazie oleju syntetycznego emulgującego z wodą	31
2.7. Półsyntetyczne ciecze chłodzące emulgujące z wodą.....	33
2.8. Właściwości, dobór i racjonalne użytkowanie cieczy obróbkowych.....	35
3. Nanotechnologia	38
3.1. Nanomateriał - definicja.....	38
3.2. Struktury i właściwości nanomateriałów	40
3.3. Nanomateriały w produktach smarnych.....	42
4. Podsumowanie analizy stanu wiedzy.....	47
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	49
5. Cel i zakres pracy	49
6. Obiekty badań i metody ich otrzymywania	52
6.1. Nanomateriały stosowane w badaniach	52
6.2. Ciecze obróbkowe stosowane w badaniach	55
6.3. Materiały stosowane w badaniach.....	58
6.4. Otrzymywanie nanopłynów stosowanych w badaniach.....	59
7. Metody badań	63
7.1. Analiza składu chemicznego i badania morfologiczne nanomateriałów	63
7.2. Metody badań fizykochemicznych nanopłynów.....	66
7.3. Badania tribologiczne w nano - , mikro – i makroskali	71
7.4. Badania podczas toczenia wzdłużnego	81

WYNIKI BADAŃ.....	84
8. Charakterystyka nanomateriałów	85
8.1. Badania nanocząstek srebra (Ag)	85
8.2. Badania nanocząstek tlenku bizmutu (III) - Bi_2O_3	87
8.3. Badania nanocząstek siarczku bizmutu (III) - Bi_2S_3	89
8.4. Badania nanocząstek tlenku miedzi (II) - CuO	92
8.5. Badania nanocząstek tlenku tytanu (IV) - TiO_2	95
8.6. Badania nanocząstek siarczku wolframu (IV) - WS_2	98
9. Badania fizykochemiczne i stabilności nanopłynów	101
9.1. Badanie stabilności cieczy chłodząco-smarujących.....	101
9.2. Badanie cieczy chłodząco-smarujących nieemulgujących z wodą na bazie oleju mineralnego (SN i HFN)	105
9.3. Badanie cieczy chłodząco-smarujących emulgujących z wodą na bazie oleju mineralnego (K1), półsyntetycznego (K2) i syntetycznego (K3)	110
9.4. Badanie emulsji chłodząco-smarujących na bazie oleju mineralnego (E1), półsyntetycznego (E2) oraz syntetycznego (E3)	114
9.5. Podsumowanie badań fizykochemicznych i stabilności cieczy chłodząco-smarujących.....	126
10. Badania tribologiczne na aparatach o skojarzeniu „kula-tarcza” dla olejów nieemulgujących z wodą SN i HFN wraz z nanocząstkami.....	129
10.1. Badania w mikroskali na aparacie NTR ³	129
10.2. Badania w makroskali na aparacie T-11	146
10.3. Podsumowanie badań tribologicznych w mikro i w makroskali na aparatach o skojarzeniu pary trącej „kula-tarcza”.....	163
11. Badania tribologiczne na aparacie T-02 o skojarzeniu pary trącej „kula-kula” dla olejów nieemulgujących z wodą SN i HFN wraz z nanocząstkami	166
12. Badania tribologiczne nanopłynów na aparacie XCT o skojarzeniu pary trącej „rolka-klocek”	174
12.1. Badania olejów nieemulgujących z wodą SN i HFN wraz z nanocząstkami.	174
12.2. Badanie emulsji E1 na bazie oleju mineralnego z dodatkiem nanomateriałów	180
12.3. Badanie emulsji E2 na bazie oleju półsyntetycznego z dodatkiem nanomateriałów.....	184
12.4. Badanie emulsji E3 na bazie oleju syntetycznego z dodatkiem nanomateriałów	187
12.5. Podsumowanie badań nanopłynów na aparacie XCT o skojarzeniu „rolka – klocek”	191
13. Badanie przedwdrożeńiowe – toczenie wzdłużne	193
13.1. Badanie emulsji E1 na bazie oleju mineralnego z dodatkiem nanocząstek Bi_2O_3 i Bi_2S_3	193

13.2.	Badanie emulsji E2 na bazie oleju półsyntetycznego z dodatkiem nanocząstek Bi_2O_3 i Bi_2S_3	195
13.3.	Badanie emulsji E3 na bazie oleju syntetycznego z dodatkiem nanocząstek Bi_2O_3 i Bi_2S_3	197
13.4.	Podsumowanie badań przedwdrożeniowych nanopłynów podczas toczenia wzdłużnego	200
PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE.....		202
LITERATURA		207
STRESZCZENIE		217
ABSTRACT		219
DOROBK NAUKOWY.....		221
ZAŁĄCZNIKI		225

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

- A – powierzchnia śladów zużycia (pole wytarcia), μm^2
 AW – dodatek przeciwzużyciowy, z ang. Antiwear
 ap – głębokość skrawania, mm
 a, b – wymiary osi a i osi b dotyczące śladów zużycia na powierzchni klocka, mm
 B – wartość Bruggera, N/mm^2
 β – szerokość połówkowa analizowanego piksu, rad
 CCS – ciecz chłodząco-smarująca
 CNC – maszyna sterowana numerycznie, z ang. Computer Numerical Control
 D_{hkl} – średnia wielkość kryształitów, nm
 d – średnica wielkości cząstek, nm
 d_i – średnica (skazy, toczenia), mm
 DEMI – woda demineralizowana
 E – materiał obrabiany
 E' – wiór
 EDS – spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
 Ei – emulsja sporządzona na wodzie DEMI na bazie koncentratu Ki
 EP – dodatek przeciwwzartociowy, z ang. Extreme Pressure
 η – lepkość dynamiczna, $\text{g/cm}\cdot\text{s}$
 F – siła styku pary trącej pomiędzy rolką a klockiem, N
 F_t – siła tarcia, N
 f – posuw na obrót, mm/obr
 FM – modyfikacja tarcia z ang. friction modifier
 FTIR – technika - spektroskopia fourierowska, z ang. Fourier Transform Infrared
 FWHM – szerokość połówkowa, z ang. full width at half maximum
 G – przewodność elektryczna, $\mu\text{S/cm}$
 H_{MAX} – maksymalna głębokość, μm
 HFN – olej na bazie mineralnego oleju SN-70 wraz z dodatkami uszlachetniającymi,
 h – grubość warstwy smarującej
 HB – twardość wyrażaną w skali Brinella
 HRC – twardość mierzona metodą Rockwella (HR - Hardness i Rockwell w skali C)
 HV – twardość wyrażaną w skali Vickersa
 IF – struktury podobne do fulerenów z ang. inorganic fullerene – like material
 IR – podczerwień, z ang. Infrared
 K – stała Scherrera
 Ki – koncentrat wodorozcieńczalny CCS
 λ – długość fali stosowanego promieniowania rentgenowskiego, nm
 μ – współczynnik tarcia
 N – obciążenie lub siła normalna, N
 NPs – nanocząstki, z ang. nanoparticles
 N_T – narzędzie,
 NTR^3 – nanotribotester typu kula-tarcza
 n – prędkość obrotowa, obr/min
 O – otoczenie
 P – obciążenie, N
 p – ciśnienie, Pa
 pH – ilościowa skala kwasowości i zasadowości roztworów
 R – kryterium podziału smarowania
 R_{a1} i R_{a2} – średnie odchylenia od linii środkowej nierówności współpracujących powierzchni

R_a – parametr chropowatości powierzchni obrobionej, średnie arytmetyczne odchylenie od linii średniej (gładkość), μm
 R_t – parametr chropowatości powierzchni obrobionej, całkowita wysokość profilu, μm
 ρ – gęstość, g/cm^3
 s – droga tarcia, m
 S – system tribologiczny
SEM – elektronowy mikroskop skaningowy, z ang. Scanning Electron Microscope
SN – olej bazowy mineralny SN-70
 σ – napięcie powierzchniowe, mN/m
 t – czas, s
 T – trwałość ostrza, min
 T_0 – temperatura otoczenia, $^{\circ}\text{C}$
 θ_{hkl} – kąt Bragga, rad
 VB_{Bmax} – maksymalna szerokości pasma zużycia ciernego na powierzchni przyłożenia, mm
 VB_C – średnia szerokość pasma zużycia ciernego na powierzchni przyłożenia, mm
 V_{kuli} – zużycie objętościowe kuli, mm^3
 v_c – prędkość skrawania, m/min
 v – prędkość, m/s
 ν – lepkość kinematyczna, mm^2/s
WD-XRF – fluorescencyjna spektrometria rentgenowska z dyspersją falową, z ang. Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence
XCT – tribotester typu rolka – klocek, z ang. Cross Cylinder Test
XRD – dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, z ang. X-Ray Diffraction.

WPROWADZENIE

Obróbka skrawaniem metali pełni kluczową rolę w przemyśle maszynowym. Zgodnie z definicją Międzynarodowej Akademii Procesów Produkcyjnych (CIRP ang. *Corporate Insolvency Resolution Process*), skrawanie jest najbardziej uniwersalną techniką stosowaną w budowie maszyn, w której uzyskuje się pożądane kształty, wymiary oraz jakość powierzchni poprzez usuwanie nadmiaru materiału w formie wiórów. W tym procesie narzędzie skrawające jest odpowiedzialne za usuwanie materiału w wyniku bezpośredniego kontaktu mechanicznego, zaś obrabiarka generuje niezbędne ruchy między przedmiotem obrabianym a narzędziem skrawającym, stanowiąc kluczowe elementy procesu. Oddziaływanie ostrza klinowego na materiał obrabiany prowadzi do istotnego odkształcenia plastycznego w określonym obszarze strefy skrawania, zwanym obszarem tworzenia wióra. W trakcie tego procesu około 99 % energii dostarczonej do obrabiarki przekształca się w ciepło. W miarę wzrostu prędkości oraz siły skrawania temperatura w strefie obróbki rośnie, co skutkuje szybszym zużyciem ostrza skrawającego [1–6]. Dlatego konieczne jest skuteczne odprowadzanie ciepła powstającego podczas obróbki ze strefy skrawania oraz kontrolowanie temperatury przedmiotu obrabianego i narzędzia. Zwiększone zużycie narzędzi może prowadzić do nadmiernego zużycia energii i obniżenia jakości obrabianej powierzchni [7]. Dlatego też w procesach technologicznych zaczęto stosować płyny obróbkowe, nazywane również cieczami chłodząco–smarującymi (CCS) [8].

Wybór odpowiedniej CCS podczas obróbki wymaga wielu testów, m.in.: odpowiedniego utrzymania CCS, włączenia chłodziwa w proces technologiczny jako element części maszyny, poprawy efektywności energetycznej oraz znalezienie najbardziej ekonomicznego rozwiązania. Współczesny trend obróbki skrawaniem polega na stosowaniu metod chłodzenia i smarowania, które są przyjazne dla środowiska i nie stwarzają zagrożenia dla zdrowia człowieka [9]. Oprócz podstawowych środków smarnych występujących w olejach mineralnych, emulsjach wodnych i płynach syntetycznych, badania pokazują, że poprawę właściwości smarnych różnych płynów obróbkowych można osiągnąć poprzez zastosowanie dodatków. Z analizy literaturowej jasno wynika, że stosowane płyny obróbkowe wzbogacone o cząstki stałe MoS_2 , WS_2 , CaF_2 , grafit, TiN , TiC , TiB_2 itp.[3–6,10–12] pomagają zminimalizować efekt tarcia i kontrolować temperaturę powierzchni znajdujących się w kontakcie. Ponadto wykazano [13–15], że rodzaj i stężenie nanomateriałów w płynie

obróbkowym może być ważnym czynnikiem dla optymalnego wykorzystania CCS w procesach obróbki skrawaniem metali.

W myśl powyższego nanotechnologia stanowi nowy kierunek w dziedzinie opracowania innowacyjnych płynów do obróbki metali, gdzie specyficzny skład chemiczny zastosowanej cieczy znacząco poprawia wydajność w procesach produkcyjnych [16–19]. Dodatkowe ulepszenie właściwości CCS w zakresie przewodności cieplnej uzyskać można poprzez włączenie nanocząstek [18]. W niniejszej pracy szczególną uwagę poświęcono doborowi odpowiednich rodzajów nanocząstek oraz cieczy chłodząco-smarujących, tak aby uzyskać stabilny układ typu płyn obróbkowy – nanocząstki. Etap ten stanowił kluczowy element o charakterze technologicznym, niezbędny do dalszych działań badawczych. Kolejny etap miał charakter eksploatacyjny i obejmował przeprowadzenie badań potwierdzających działanie przeciwwzrostowe analizowanych układów tribologicznych, w tym również wykonanie testów przedwdrożeńowych. Z tego względu w pracy zastosowano nowe koncentraty CCS z dodatkiem nanocząstek, które porównano z ich odpowiednikami przed modyfikacją. Dodatkowo przeprowadzono analizę wpływu tych chłodziw na proces toczenia wzdłużnego w rzeczywistych warunkach obróbki.

Rozprawa doktorska została podzielona na cztery zasadnicze części. W części pierwszej przedstawiono wprowadzenie oraz analizę stanu wiedzy dotyczącą zjawisk i procesów tribologicznych, w szczególności zachodzących podczas obróbki skrawaniem, a także scharakteryzowano cieczy chłodząco-smarujące oraz nanomateriały. W części drugiej określono cel, tezę i zakres pracy. W części trzeciej opisano obiekty i metody badań oraz metodykę otrzymywania nanopłynów. Część czwarta obejmuje omówienie uzyskanych wyników badań oraz wniosków wynikających z ich interpretacji. W tej części pracy przedstawiono badania doświadczalne wykonane na testerach tribologicznych zarówno w mikro-, jak i makroskali, które pozwoliły ocenić odporność na zużycie oraz określić współczynniki tarcia badanych skojarzeń materiałowych w ruchu ślizgowym. Uzupełnieniem tych analiz były badania przedwdrożeńowe przeprowadzone w warunkach toczenia wzdłużnego z zastosowaniem chłodziw typu CCS. Po zakończeniu testów tribologicznych oraz procesów toczenia powierzchnie poddano analizie przy użyciu różnych technik mikroskopowych oraz profilometrii. Otrzymane wyniki z badań własnych zostały na końcu przedstawionej rozprawy zebrane i podsumowane. Zamieszczono również wykaz zastosowanych oznaczeń i skrótów oraz – w formie załącznika – raport wdrożeniowy.

Przedstawione w niniejszej pracy zagadnienia stanowią próbę autorskiego podejścia do podjętego problemu oraz propozycję jego rozwiązania, co było istotą pracy zrealizowanej w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pn. "Doktorat wdrożeniowy" na podstawie umowy nr DWD/5/0323/2021.

ANALIZA STANU WIEDZY

1. Tribologia, mikro/nanotribologia

1.1. Definicje i podstawowe pojęcia

Tribologia [od gr. *tribos* = tarcie + *logos* = nauka] definiowana jest jako nauka i technika zajmująca się współoddziałującymi powierzchniami we względnym ruchu i wynikającymi z tego podstawowymi oraz praktycznymi zależnościami [20]. Zajmuje się opisem zjawisk fizycznych (głównie mechanicznych, cieplnych, elektrycznych i magnetycznych), chemicznych, biologicznych i innych z zakresu tarcia [20]. Zazwyczaj układ tribologiczny składa się z trzech elementów: ciała stałego (próbka), przeciwciała (przeciwpróbka) i składnika znajdującego się pomiędzy nimi (ciało pośrednie – „ciało trzecie”) [20]. Przeciwciała są zwykle ciałami stałymi, ale mogą być również cieczami, gazami lub ich mieszaninami [21]. Układ tribologiczny składa się z elementów węzłów kinematycznych, stanowiących parę trącą będącą w kontakcie z bliskim i dalekim otoczeniem [21]. W układach technicznych ciałem pośrednim są środki smarne, zawierające rozpuszczone w nich składniki otoczenia (azot, tlen, wodę, pyły itp.) jak również warstwy zaadsorbowane [21]. Zdarza się, że ciało pośrednie nie występuje. Dział zajmujący się omówieniem technicznych zastosowań tribologii to tribotechnika [22]. Problemy tribologiczne, często na poziomie molekularnym, wymagają nowego podejścia badawczego. Badaniami tymi zajmuje się mikro- i nanotribologia. Mikro/nanotribologia obejmuje badania procesów tarcia i zużycia na poziomie od mikroskopowego do atomowego [22]. Rozszerzenie zaś badań ze skali makroskopowej do nanoskali daje nowe spojrzenie na podstawowe problemy tribologii [23].

Przechodząc od skali makroskopowej do nanoskali, maleje znaczenie właściwości mechanicznych, a wzrasta rola powierzchni, również jej topografii oraz składowej adhezyjnej [21]. Przechodząc zaś od skali nano do skali makro, stale rośnie znaczenie ciepła w tarcu [21]. Ciepło uwalnia się w trakcie procesów tarcia i zużycia, które zachodzą pod wpływem energii mechanicznej [22]. Pod wpływem tej energii w strefie tarcia zachodzą procesy fizyczne i chemiczne [20–22]. Na początku ubiegłego wieku Ostwald [24] zauważył, że energia mechaniczna wpływa na reakcje chemiczne. Wówczas dział chemii zajmujący się reakcjami chemicznymi inicjowanymi energią mechaniczną nazwał się mechanochemią. Ostwald podał następującą definicję, gdzie mechanochemia jest gałęzią chemii zajmującą się chemicznymi i fizykochemicznymi zmianami substancji o wszystkich stanach skupienia pod wpływem

energii mechanicznej. Natomiast Heinicke [25] podaje definicję tribochemii, która to jest gałęzią nauki zajmującą się chemicznymi i fizykochemicznymi zmianami ciała stałego pod wpływem energii mechanicznej. Definicja ta została zmodyfikowana przez S. Plazę [26], który potraktował tribochemię jako dział tribologii zajmujący się zjawiskami fizykochemicznymi i reakcjami chemicznymi występującymi w styku tarciovym.

1.2. Tarcie

Tarciem nazywamy zbiór zjawisk zachodzących w obszarze styku dwóch przemieszczających się ciał, w wyniku których powstają opory ruchu [21]. Ze względu na lokalizację tarcie dzieli się na: tarcie zewnętrzne, które pojawia się w kontakcie przy powierzchniowym styku ciał i tarcie wewnętrzne, które pojawia się wewnątrz jednego ciała, w którym przemieszczają się względem siebie atomy, grupy atomów i cząsteczki związków chemicznych [21]. Tarcie wewnętrzne jest niewielkie w gazach, gdzie występują duże odległości między cząsteczkami, większe jest w cieczach i największe w ciałach stałych. Podczas tarcia zewnętrznego ciała stykają się wierzchołkami nierówności powierzchni [21]. W pewnych warunkach może wystąpić w tarcu granicznym tarcie zewnętrzne. Poniższy wzór Amontona – Coulomba (1) wyraża siłę tarcia F_t [21]:

$$F_t = \mu \cdot N \quad (1)$$

gdzie:

μ – współczynnik tarcia

N – obciążenie lub siła normalna.

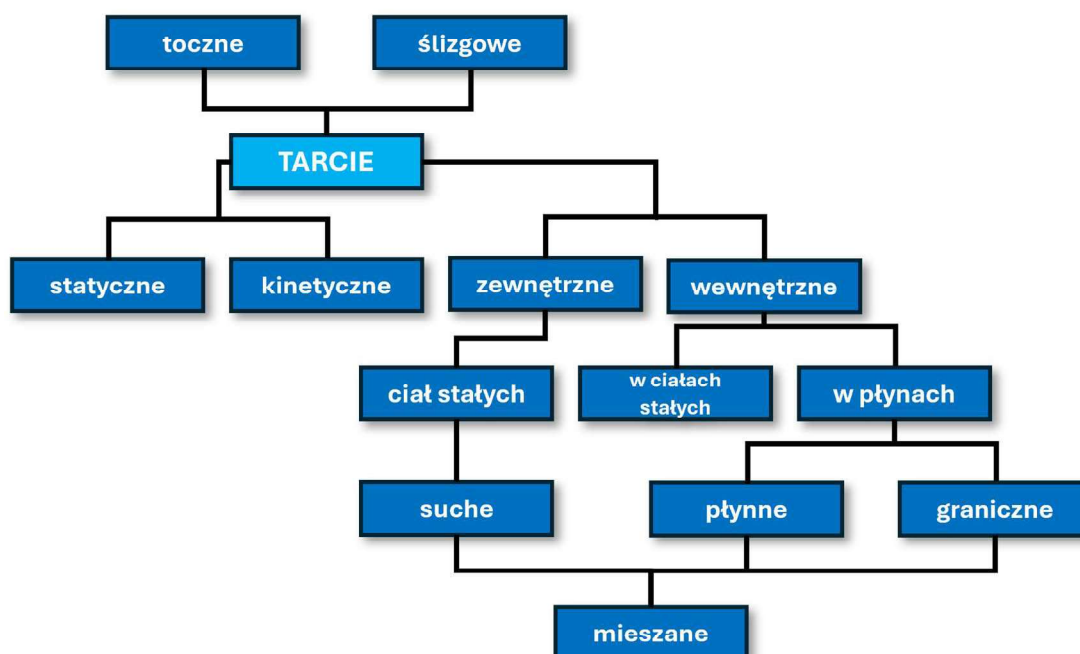
Siła tarcia jest wartością oporu działającego równoległe do powierzchni styku i przeciwdziałającego względnemu przesuwaniu lub toczeniu się ciał. Siła ta prowadzi do strat energii w układzie poprzez przekształcenie energii mechanicznej w ciepło. Współczynniki tarcia służą do charakterystyki procesów tarcia w różnych węzłach kinematycznych oraz w zróżnicowanych warunkach ruchu [21].

Najprostszą metodą zmniejszenia tarcia zewnętrznego jest oddzielenie powierzchni tarcia środkiem smarnym, przez co tarcie zewnętrzne zamienia się na wewnętrzne (płynne) w środku smarnym [21]. W przypadku tarcia płynnego powierzchnie tarcia są oddzielone warstwą środka smarnego o grubości, która zapobiega stykaniu się mikro nierówności obu powierzchni [21]. Opór tarcia płynnego zależy od grubości warstwy smarnej środka i jego lepkości. Miarą tarcia wewnętrznego, wywołanego ruchem cząsteczek środka smarnego, jest jego lepkość [21]. Jeżeli ilość środka smarnego będzie niewystarczająca, aby oddzielić całkowicie nierówności powierzchni tarcia, to wystąpi wówczas tarcie graniczne [21].

Sprzyjają temu takie czynniki, jak: mała lepkość środka smarnego, niewielki ruch względny, duża chropowatość powierzchni oraz niekorzystna geometria styku [21]. Charakterystyczną cechą smarowania w warunkach tarcia granicznego jest występowanie procesów fizykochemicznych i reakcji chemicznych środka smarnego [21]. W wyniku tych procesów powstają na powierzchniach tarcia warstwy zaabsorbowane fizycznie oraz produkty reakcji tribochemicznych [21]. Jeżeli w węźle tarcia występuje zarówno tarcie płynne i graniczne, mówi się wówczas o tarcu mieszanym [21]. Dzieje się tak zwłaszcza przy małych prędkościach względnych, dużych naciskach jednostkowych oraz w zmiennych warunkach pracy węzłów tarcia [21].

Tarcie suche techniczne charakteryzuje się obecnością zaadsorbowanych cząsteczek gazów z powietrza atmosferycznego oraz tlenków i wodorotlenków metali na powierzchniach styku. Tarcie suche fizyczne występuje, gdy stykają się czyste powierzchnie ciał stałych. W praktyce eksploatacyjnej tarcie suche często powoduje przedwczesne zużycie współpracujących elementów lub nawet ich uszkodzenie [21].

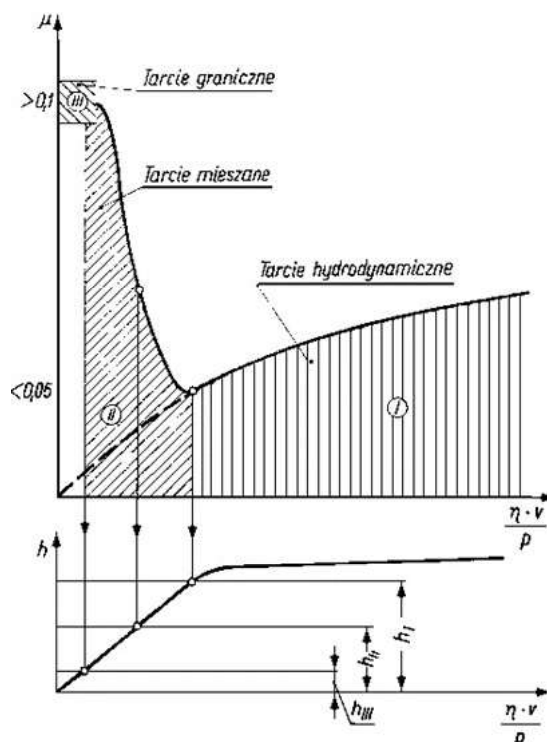
W zależności od rodzaju ruchu rozróżnia się tarcie ślizgowe i tarcie toczne. Tarcie ślizgowe powstaje podczas przesuwania się ciał względem siebie. Ponadto występuje ono zarówno w ruchu postępowym, postępowo–zwrotnym, obrotowym i obrotowo – zwrotnym [20]. Tarcie toczne wyraża się jako opór ruchu podczas toczenia się ciał. Podział tarcia przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Podział tarcia [20].

1.3. Smarowanie przy różnych rodzajach tarcia

Smarowanie polega na wprowadzeniu trzeciego ciała między powierzchnie materiałów trących, w celu zmniejszenia oporów tarcia [20]. Ciałem tym nazywamy substancję smarną. W zależności od różnych warunków tarcia, zmienia się rodzaj i mechanizm smarowania współpracujących elementów [26]. Na rys. 2 przedstawiono wpływ podstawowych parametrów tarcia na rodzaj smarowania. Jak widać na rysunku, istnieje charakterystyczna zależność między parametrem Herseya ($\eta v/P$) a współczynnikiem tarcia dla danej pary trących. Istnieje optymalna wartość parametru $\eta v/P$, przy której współczynnik tarcia osiąga minimalną wartość.



Rys. 2. Zmiana współczynnika tarcia w zależności od wielkości parametru Stribecka $\eta v/P$, gdzie η – lepkość dynamiczna, v – prędkość, P – obciążenie (wg Stribeck) [20].

Zmiana parametru $\eta v/P$ w porównaniu z wartością optymalną np. w wyniku zmian lepkości η , prędkości v , obciążenia P , spowoduje zwiększenie współczynnika tarcia. Jeżeli warstwa środka smarnego ma wystarczającą grubość, która oddziela wierzchołki nierówności trących się powierzchni, to występuje smarowanie w warunkach tarcia płynnego. Im mniejsza wartość parametru $\eta v/P$, tym mniejsza grubość warstwy substancji smarnej. Jeśli warstwa ta nie zapewnia całkowitego rozdzielenia powierzchni i następuje ich styk, to występuje smarowanie w warunkach tarcia mieszanego. Dalsze zmniejszenie parametru Herseya powoduje przejście do tarcia w obszarze warstw granicznych, następuje wtedy smarowanie w warunkach tarcia granicznego. Na opory tarcia, w zależności od rodzaju tarcia, wpływają

różne właściwości fizykochemiczne substancji smarnej. W przypadku tarcia płynnego decydujący wpływ mają właściwości reologiczne substancji smarnej. Podczas zmiany tarcia z płynnego przez mieszane, do granicznego, coraz większy wpływ na opory tarcia wywierają oddziaływania fizykochemiczne składników substancji smarnej z powierzchniami trących się materiałów [20].

O rodzaju smarowania decydują grubość i właściwości warstwy smarującej. Kryterium podziału smarowania R może być względna grubość warstwy smarującej, którą określa się w następujący sposób [21]:

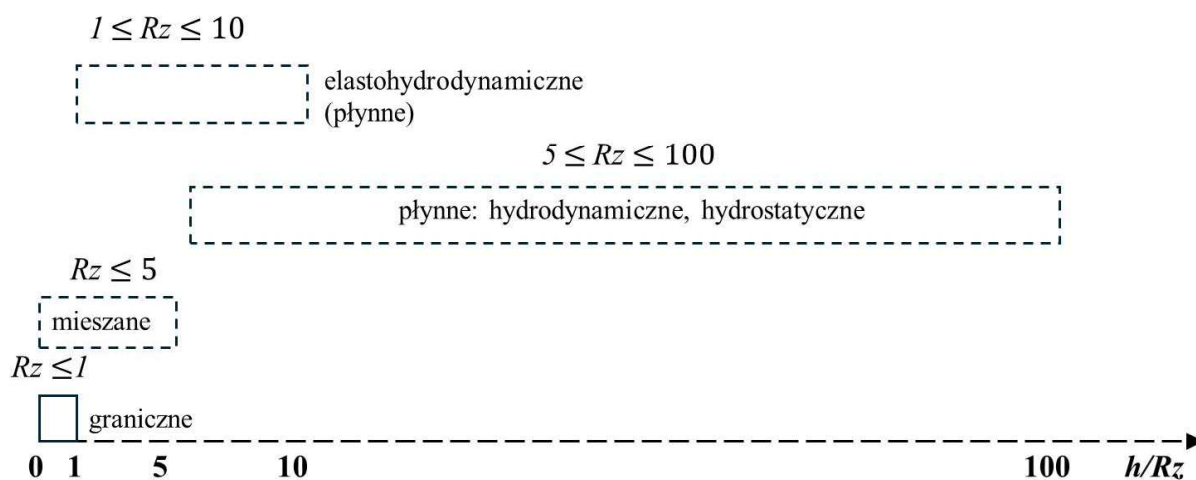
$$R = \frac{h}{R_{a1} + R_{a2}} \quad (2)$$

Gdzie,

h – grubość warstwy smarującej,

R_{a1} i R_{a2} – średnie odchylenia od linii środkowej nierówności współpracujących powierzchni.

Rodzaje smarowania elementów maszyn sklasyfikowane według wartości kryterium R podano na rysunku 3.



Rys. 3. Smarowanie przy różnym rodzaju tarcia [21].

- **Smarowanie przy tarcu granicznym $R \leq 1$.** Opory tarcia i zużycie powierzchni współpracujących w warunkach tarcia granicznego zależą od właściwości powierzchni oraz od aktywności powierzchniowej substancji smarnej. Lepkość cieczy ma znikomy wpływ na warunki tarcia granicznego. Grubość utworzonej na powierzchni ciała stałego warstwy izolującej jest niewielka w porównaniu z chropowatością powierzchni.

- **Smarowanie przy tarcia płynnym $5 \leq R \leq 100$.** Przez stosowanie smarowania płynnego, można uzyskać całkowite wyeliminowanie zużycia elementów maszyn na skutek tarcia. Powstająca pomiędzy współpracującymi powierzchniami warstwa cieczy lub gazu rozdziela je całkowicie, eliminując z oddziaływania nierówności. Ciśnienie w tej warstwie powstaje na skutek względnego ruchu powierzchni lub też z zewnętrznego źródła energii. Grubość warstwy jest wielokrotnie większa od grubości warstwy granicznej i całkowitej chropowatości obu powierzchni. Dlatego lepkość substancji smarującej jest najważniejszą cechą charakteryzującą tarcie płynne. Na przebieg tarcia płynnego wpływa również gęstość zastosowanego płynu.
- **Smarowanie przy tarcia elastohydrodynamicznym $1 \leq R \leq 10$.** Klasyczna teoria hydrodynamiczna, która opisuje tarcie płynne nie uwzględnia odkształceń sprężystych powierzchni. Odkształcenia sprężyste należy uwzględnić w warunkach działania dużych obciążeń na zakrzywione powierzchnie. Powstająca między takimi powierzchniami warstwa nazywana jest warstwą elastohydrodynamiczną. Pod wpływem dużych obciążeń wzrasta lokalnie w strefie styku lepkość cieczy tworzącej warstwę elastohydrodynamiczną. Uwzględnienie dwóch wymienionych czynników, czyli odkształceń sprężystych powierzchni i zmiany lepkości ze wzrostem ciśnienia, pozwala zastosować teorię hydrodynamiczną do łożysk tocznych czy do przekładni zębatych.
- **Smarowanie przy tarcia mieszanym $R \leq 5$.** W większości przypadków powszechnie spotykanych elementów maszyn, występuje jednocześnie tarcie graniczne, płynne i elastohydrodynamiczne. Często zachodzi zjawisko powstawania mikroklinów związanych z oddziaływaniem pojedynczych nierówności, dodatkowo podwyższające obciążalność warstwy. Zbiór powyższych zjawisk występujących równocześnie nazywa się tarcem mieszanym. Dlatego rozważania dotyczące tarcia mieszanego muszą uwzględniać zarówno fizyczne właściwości cieczy (lepkość, gęstość, ściśliwość), jak i jej właściwości fizykochemiczne (zdolność do absorpcji i chemisorpcji, powinowactwo chemiczne dodatków względem powierzchni) oraz właściwości fizyczne i chemiczne elementów trących. Grubość warstwy utworzonej w warunkach tarcia mieszanego jest zwykle od dwóch do pięciu razy większa od sumy (R_{a1} i R_{a2}). Rodzaj tarcia zależy głównie od właściwości substancji smarnej, prędkości i obciążenia obszarów tarcia [21].

1.4. Zużycie tribologiczne i jego rodzaje

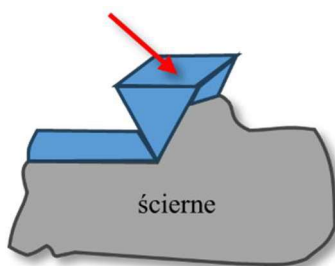
Zużycie tribologiczne jest to zużycie powierzchni materiałów trących spowodowane procesami tarcia. Przejawia się niszczeniem materiału oraz usuwaniem go z powierzchni ciał stałych. Proces ten powoduje zmianę masy, struktury i właściwości fizycznych warstw wierzchnich, powodując ciągłą zmianę wymiarów i kształtów trących elementów. Zużycie tribologiczne to złożony proces zależny od wielu czynników. Przyczyny zużycia tribologicznego mają najczęściej charakter mechaniczny, przy czym istotne jest oddziaływanie chemiczne otaczającego ośrodka [26].

	RODZAJE ZUŻYCIA	WIODĄCY ELEMENTARNY PROCES ZUŻYCIA
zużycie	ścierne	mikroskrawanie, rysowanie
	adhezyjne	powstawanie i niszczenie połączeń adhezyjnych
	tribochemiczne	powstawanie i usuwanie warstw reakcyjnych i tlenkowych
	zmęczeniowe	cykliczne oddziaływanie naprężeń kontaktowych
	ścierno-korozyjne	połączone działanie wymienionych elementów procesów zużycia
	wodorowe	wykruszanie powierzchni

Rys. 4. Rodzaje zużycia [26].

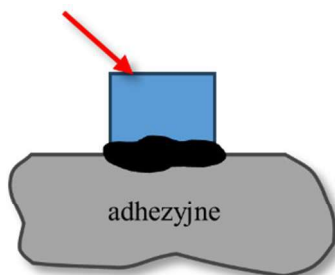
Istnieje kilka rodzajów zużycia (rys. 4):

- zużycie ścierne – występuje w miejscu styku dwóch ciał podczas tarcia nierównych powierzchni i polega na oddzieleniu drobnych cząstek materiału warstwy powierzchniowej (rys. 5);



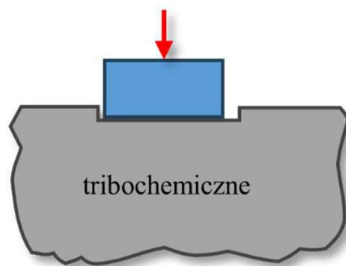
Rys. 5. Zużycie ścierne [20].

- zużycie adhezyjne – występuje podczas tarcia ślizgowego przy dużych naciskach jednostkowych oraz małych prędkościach, w wyniku czego powstają połączenia adhezyjne na styku powierzchni (rys. 6);



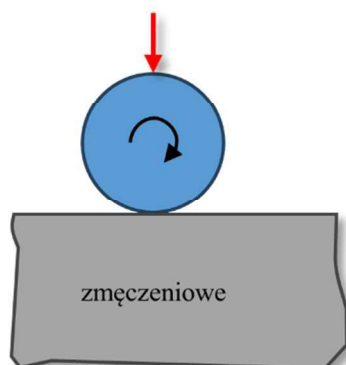
Rys. 6. Zużycie adhezyjne [20].

- zużycie tribochemiczne – zachodzi wówczas, gdy na styku powierzchni ciał stałych występują reakcje składników ciała pośredniego ze środowiskiem (rys. 7);



Rys. 7. Zużycie tribochemiczne [20].

- zużycie zmęczeniowe – obserwujemy wtedy, gdy w warstwie wierzchniej występuje długotrwałe oddziaływanie cykliczne naprężeń sprężystoplastycznych, a proces ten jest skutkiem zmęczenia tej warstwy, zwany też zmęczeniem stykowym bądź powierzchniowym (rys. 8);



Rys. 8. Zużycie zmęczeniowe [20].

- zużycie ścierno-korozyjne – (z ang. *fretting*) jest zjawiskiem tribokorozji [27], polegające na niszczeniu warstwy wierzchniej poprzez powstawanie miejscowych ubytków materiału, a zjawisko to jest spowodowane oddziaływaniem mechanicznym;
- zużycie wodorowe – proces, w którym tworzy się wodór, a zużycie spowodowane jest adsorpcją wodoru na powierzchni tarcia.

Zużycie nietribologiczne spowodowane jest: korozją (w wyniku niszczenia elementów pod wpływem czynników chemicznych), erozją (która zachodzi w wyniku przepływającego płynu na powierzchnię ciała stałego), kawitacją (poprzez uderzenia cząstek cieczy o ścianki naczyń) [20].

1.5. Tribologia procesu obróbki skrawaniem

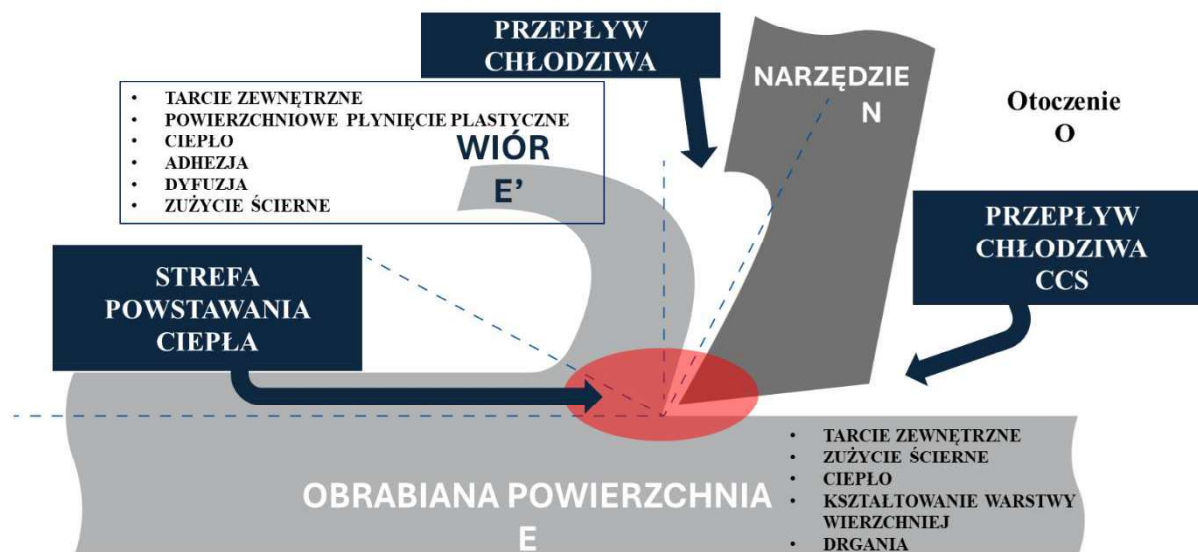
Proces skrawania odbywa się w tribomechanicznym systemie składającym się z trzech podstawowych elementów: przedmiotu obrabianego, narzędzia skrawającego i otoczenia, które przez kontrolowane oddziaływanie środków technologicznych (stałych, ciekłych i gazowych) może zmieniać warunki styku pomiędzy przedmiotem obrabianym a narzędziem skrawającym (rys. 9). Węzeł tarcia w procesie skrawania charakteryzuje się najwyższym współczynnikiem tarcia charakterystycznym dla tarcia fizycznie i technicznie suchego [28].

Należy zaznaczyć, że wiór jest jedną z części składowych elementu obrabianego, lecz ze względu na wyjątkową rolę jaką spełnia w procesie tarcia, można go traktować jako jeden z elementów układu tribologicznego (S) [29].

Opierając się na modelu węzła tarcia procesu skrawania w ujęciu systemowym (rys. 9) można zapisać:

$$S = \{(E, E', N_T, CCS, O), W_i, R_i\} \quad (3)$$

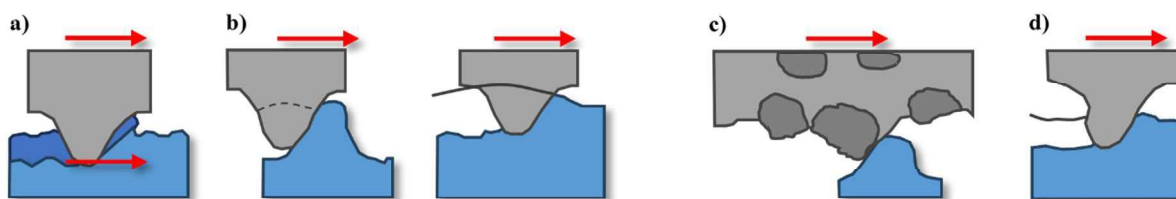
Układ (system) tribologiczny procesu skrawania tworzą elementy: materiał obrabiany E, wiór E', narzędzie N_T , ciecz chłodziwo-smarująca CCS oraz otoczenie O, właściwości elementów W_i oraz relacje R_i zachodzące pomiędzy nimi [29].



Rys. 9. Model węzła tarcia procesu skrawania podczas toczenia [29].

Uważa się, że tarcie w strefie skrawania (rys. 10) jest spowodowane przez trzy dominujące zjawiska fizyczne [8]:

- adhezja - powodująca zgrzewanie mikrozłączy i ich ścinanie, powstaje przez stykające się wierzchołki mikronierówności przy odpowiednich naciskach i temperaturze;
- plastyczne odkształcenia mikronierówności - powodujące płynięcie materiału, jeżeli dwa ciała pary trącej przemieszczają się względem siebie; jest podstawą do określania statycznego współczynnika tarcia;
- bruzdowanie (rowkowanie) (ang. *ploughing*) materiału przez zaokrągloną krawędź skrawającą powodujące boczne płynięcie materiału bez jego oddzielenia.



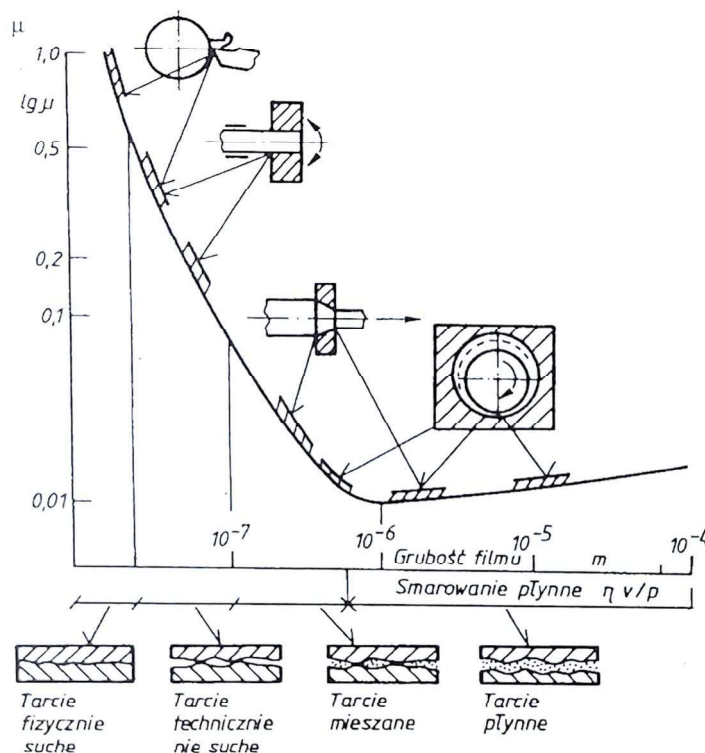
Rys. 10. Model dynamiczny elementarnych procesów zużycia a) bruzdowanie, b) ścinanie nierówności, c) ścinanie nierówności ścierniwem przez występ nierówności, d) odkształcanie plastyczne materiału [30].

Podczas obróbki skrawaniem metali procesy tarcia zachodzą między wiórem i powierzchnią natarcia narzędzia oraz między powierzchniami przyłożenia narzędzia skrawającego i obrabianego przedmiotu [8]. Procesy tarcia na obydwóch powierzchniach narzędzia skrawającego klasyfikuje się jako ślizgowe i możliwe są tutaj wszystkie rodzaje

tarcia: od granicznego, przez mieszane, do płynnego [29]. W zasadzie tarcie podczas procesu skrawania można scharakteryzować na podstawie klasycznych teorii tarcia, zużycia, smarowania. Należy jednak zwrócić uwagę na specyfikę warunków tarcia w trakcie skrawania, w porównaniu z procesami tribologicznymi w typowych węzłach tarcia [8,31]. Na tę specyfikę składają się przede wszystkim:

- znaczne różnice we właściwościach fizykochemicznych przedmiotu i narzędzia;
- kontakt dwóch powierzchni narzędzia z wyjątkowo aktywnymi chemicznie powierzchniami wióra i przedmiotu (in statu nascendi);
- zmienne i duże wartości nacisków jednostkowych oraz zmiana temperatury w strefie skrawania;
- trudny dostęp substancji chłodząco – smarującej do strefy kontaktu tarcowego.

Najczęściej występującymi rodzajami tarcia podczas procesu skrawania są: tarcie techniczne suche, graniczne i mieszane (rys. 11) [28,31]. Skuteczność smarowania zmniejsza się poprzez wysokie wartości i zmienność nacisków jednostkowych w wyniku przerwania klina smarowego lub zniszczenia warstw granicznych [8,28,29,31]. Powoduje to znaczne zwiększenie oporów tarcia i temperatury w obszarze styku [8]. Procesy te zwiększają zużycie narzędzia skrawającego, powodując jego stępienie, co negatywnie wpływa na warunki obróbki i jakość otrzymanego przedmiotu [8].



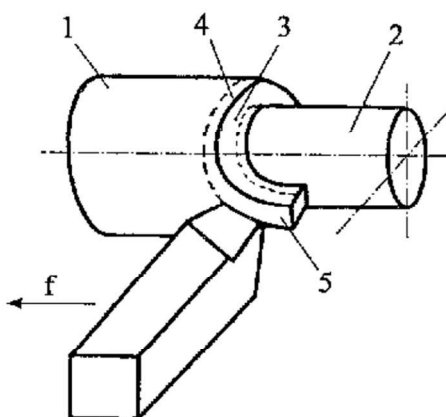
Rys. 11. Systemy tribologiczne [28].

W procesie oddzielania warstwy skrawanej od materiału obrabianego, tworzenia się wióra oraz powstawania powierzchni obrobionej zachodzą równocześnie i oddziałują na siebie takie zjawiska jak [31]:

- odkształcenie sprężyste i plastyczne;
- pękanie materiału;
- tarcie zewnętrzne i wewnętrzne;
- powstawanie i rozchodzenie się ciepła;
- adhezja i dyfuzja;
- przemiany fazowe materiału obrabianego;
- reakcje chemiczne.

W procesie obróbki skrawaniem na przedmiocie obrabianym wyróżniamy pewne charakterystyczne powierzchnie, które przedstawiono na rysunku. 12.

Powierzchnia obrabiana 1 to powierzchnia przedmiotu obrabianego podlegająca obróbce skrawaniem, a powierzchnia obrobiona 2 to powierzchnia utworzona na przedmiocie obrabianym po przejściu narzędzia skrawającego. Powierzchnia skrawania 3 to tymczasowa powierzchnia odwzorowywana na przedmiocie obrabianym przez krawędź skrawającą narzędzia (ostrza). Stanowi ona najczęściej powierzchnię przejściową od powierzchni obrabianej do powierzchni obrobionej. Część materiału obrabianego w stanie nieodkształconym, którą ostrze narzędzia skrawającego oddziela od przedmiotu obrabianego i przekształca w odpadowy wiór, nazywamy warstwą skrawaną 4. Wiór 5 zaś jest produktem odpadowym procesu skrawania, powstałym w wyniku oddzielenia warstwy skrawanej od przedmiotu obrabianego [32].



Rys. 12. Elementy przedmiotu obrabianego: 1 – powierzchnia obrabiana, 2 – powierzchnia obrobiona, 3 – powierzchnia skrawania, 4 – warstwa skrawana, 5 – wiór, f – posuw [32].

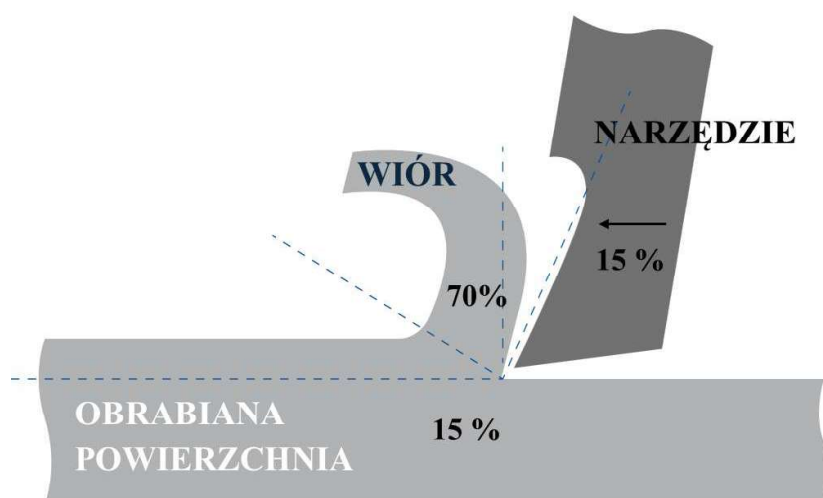
W literaturze rozróżnia się podział obróbki skrawaniem na obróbkę wiórową oraz obróbkę ścierną [8,33]. Do podstawowych sposobów obróbki wiórowej należą: toczenie, struganie, dłutowanie, frezowanie i wiercenie. Natomiast podstawowymi sposobami obróbki ściernej są: szlifowanie, gładzenie, polerowanie, docieranie. Choć w obydwóch przypadkach powstaje wiór, dokonuje się jednakże rozróżnienia między wiórami widocznymi „gołym okiem”, charakterystycznymi dla obróbki wiórowej, i niedostrzegalnymi, zwykle drobnymi wiórami (mikrowiórami, opiłkami), które powstają podczas obróbki ścierniej [8,31,32]. Podlegają one tak jak w przypadku szlifowania, w części albo w całości topnieniu, względnie spalaniu [8].

Proces ten w tak trudnych warunkach nie może być realizowany bez odpowiedniej izolacji cieplnej między ostrzem skrawającym a wiórem, czyli właściwej cieczy chłodząco smarującej (CCS).

2. Ciecze chłodząco-smarujące

2.1. Rola cieczy obróbkowych w procesach obróbki skrawaniem

Aktualny stan wiedzy pozwala stwierdzić, iż ciecze obróbkowe w procesach obróbki skrawaniem metali powinny spełniać wiele funkcji. Do najważniejszych można zaliczyć: odprowadzanie ciepła ze strefy obrabianego materiału oraz smarowanie współpracujących ze sobą powierzchni. Dlatego też, ciecze obróbkowe nazywamy najczęściej substancjami chłodząco – smarującymi [31]. Skuteczne odprowadzanie ciepła ze strefy skrawania, a tym samym utrzymywanie odpowiedniej temperatury w tej strefie, ogranicza przebieg negatywnych zjawisk tribologicznych [28]. Ciepło wytwarzane w strefie skrawania wynika z przemiany pracy mechanicznej potrzebnej na zdeformowanie obrabianego materiału i utworzenie nowej powierzchni, wióra oraz pokonanie oporów tarcia w strefie skrawania [8]. Na rysunku 13 przedstawiono trzy strefy będące źródłem ciepła oraz procentowy udział jego rozpraszania między wiórem, narzędziem i materiałem obrabianym dla typowych warunków skrawania metali. Zakładając, że około 70 % ciepła generowanego w strefie skrawania unosi ze sobą wiór, to stworzenie warunków szybkiego usuwania wióra jest jednym z kluczowych czynników pozwalających na utrzymywanie odpowiednio niskiej temperatury w strefie skrawania [32]. Skuteczne odprowadzanie ciepła, którego efektem jest obniżenie temperatury obrabianego przedmiotu ułatwia kontrolowanie procesu oraz utrzymanie zadanych tolerancji wykonania tego przedmiotu [8,32]. Gdy zaś skrawanie odbywa się przy małych prędkościach, to odprowadzanie ciepła w mniejszym stopniu wpływa na jakość powierzchni obrobionej, głównie na jej chropowatość [32].



Rys. 13. Schemat skrawania z podziałem ciepła między wiór, narzędzie i obrabiany przedmiot.

Jest to spowodowane tym, że usuwanie wióra jest łatwiejsze, temperatura w strefie skrawania jest niska, na ostrzu narzędzia nie pojawiają się narosty, co w efekcie ułatwia uzyskanie wysokiej jakości powierzchni obrabianego przedmiotu [32]. Wysoka temperatura w strefie skrawania wywołuje również korzystne zjawiska podczas skrawania. Obniża wytrzymałość na ścinanie obrabianego materiału, co zmniejsza naciski jednostkowe w strefie kontaktu ostrza z obrabianym materiałem oraz redukuje zużycie energii podczas obróbki. Może to skutkować zmniejszeniem intensywności zużycia ostrza narzędzia, co jest bardzo ważne podczas obróbki materiałów trudnoskrawalnych [31,32].

Należy jednak stwierdzić, że wysoka temperatura oraz znaczne ilości ciepła generowane w strefie skrawania negatywnie wpływają na efekty obróbki [31]. W większości przypadków podczas operacji skrawania niezbędne jest chłodzenie tej strefy, gdyż utworzenie klina smarowego pomiędzy ostrzem narzędzia a materiałem obrabianym jest zazwyczaj niemożliwe. Wynika to przede wszystkim z bardzo wysokich ciśnień występujących w strefie skrawania [31]. W badaniach udowodniono, że tarcie płynne między powierzchniami ostrza narzędzia i obrabianego przedmiotu jest możliwe tylko przy bardzo małych prędkościach skrawania i redukuje tarcie o około 80% [2,7,31]. Wraz ze wzrostem prędkości skrawania zwiększają się naciski jednostkowe w strefie kontaktu ostrza z materiałem obrabianym. Prowadzi to do wzrostu temperatury i spadku lepkości cieczy obróbkowej, co powoduje przerwanie warstwy smarowej, a w konsekwencji bezpośredni kontakt metalicznego ostrza narzędzia z materiałem obrabianym [31]. W warunkach dużych ciśnień i wysokiej temperatury kontaktujące się powierzchnie narzędzia i materiału obrabianego rozdzielić powinna stała warstwa smarna [8,31,32]. Takie warstwy, wytrzymałe na ciśnienie i temperaturę, powstają dzięki reakcjom chemicznym odpowiednich dodatków zawartych w cieczy obróbkowej z powierzchniami metali [31]. Warstwy smarne działają jak stałe lub plastyczne powłoki ochronne, nie dopuszczając do tworzenia styku metalicznego między narzędziem i materiałem obrabianym [31,32]. Równocześnie dzięki malej wytrzymałości na ścinanie redukują tarcie między powierzchniami narzędzia i obrabianego przedmiotu oraz ich zużycie [32]. Wykorzystanie w procesie skrawania cieczy o lepszych właściwościach smarnych, czyli cieczy zapewniających mniejszy współczynnik tarcia, powoduje jednocześnie zmniejszenie ilości ciepła wytwarzanego w strefie skrawania [8,16,31,32,34].

Procesy obróbkowe na styku narzędzie–obrabiany materiał zachodzą w ekstremalnych warunkach, w których istotną rolę odgrywają temperatura i ciśnienie, a także powierzchnia, która w tym procesie jest odsłaniania, charakteryzując się dużą aktywnością [8,16,31]. Oddziaływanie powierzchni obrabianej z medium otaczającymi różni się znacząco od

standardowych warunków tarcia elementów w maszynach i urządzeniach. Powierzchnia pozbawiona tlenków oraz innych zanieczyszczeń, bardzo silnie oddziałuje ze składnikami cieczy obróbkowej [16,31]. Chociaż dopływ tej cieczy bezpośrednio do strefy działania ostrza jest utrudniony [31,32], to dzięki dobrej zwilżalności możliwa jest jej penetracja w głąb mikropęknięć powstających na powierzchni materiału [16,34].

W maszynach do obróbki skrawaniem i do szlifowania warunki obróbki determinowane są przez prędkość oraz stosowane naciski [34]. Zwiększenie prędkości skrawania powoduje wiele negatywnych zjawisk, takich jak przyrost zużycia czy tworzenie się narostów [32,34]. Zastosowanie odpowiednio dobranych cieczy obróbkowych może spowodować poprawienie jakości obrabianej powierzchni i korzystnie wpłynąć na poprawę parametrów obróbki, np. zwiększenie prędkości [8,16,31,32,34]. Chłodzenie, jako podstawowa funkcja cieczy obróbkowej, jest szczególnie istotne, gdyż zbyt duży wzrost temperatury może być bezpośrednią przyczyną nadmiernego odkształcenia narzędzia i jego zużycia, co powoduje zmiany geometrii i stępienia [8,16,31,32,34]. Ponadto w warunkach wysokich ciśnień wzrasta prawdopodobieństwo wystąpienia szczepień adhezyjnych [8,28,32].

Przedstawione czynniki wpływają na jakość obrabianego materiału, a także na trwałość stosowanych narzędzi [8,31,32,34]. Zatem rola cieczy chłodząco-smarujących rośnie w warunkach wysokich temperatur, ciśnień i prędkości. Ze względu na istotne role, jakie odgrywają ciecze obróbkowe, ich dobór powinien uwzględniać wiele kryteriów i być potwierdzony wzajemnie uzupełniającymi się badaniami.

2.2. Wymagania dla cieczy obróbkowych

Chłodzenie i smarowanie, jako dwie główne funkcje cieczy obróbkowej w istotny sposób wpływają na zużycie energii podczas procesu obróbki, trwałość narzędzia i obrabiarki oraz jakość wykonywanych przedmiotów [8,16,31,34,35]. Cieczom obróbkowym są stawiane rygorystyczne wymagania, które powinny zapewniać [31]:

- minimalne zużycie energii podczas procesu obróbkowego;
- redukcję oporów skrawania;
- szybkie i proste usuwanie wiórów ze strefy skrawania;
- zapewnienie ochrony przed korozją obrabianego przedmiotu, narzędzia i obrabiarki nie tylko w trakcie obróbki, lecz także w okresach między operacyjnych;
- maksymalną trwałość narzędzia i maszyny – obrabiarki;
- odpowiednią jakość o określonej chropowatości powierzchni obrabianej;
- odpowiednią dokładność zadaną wymiarowo-kształtową obrobionego przedmiotu.

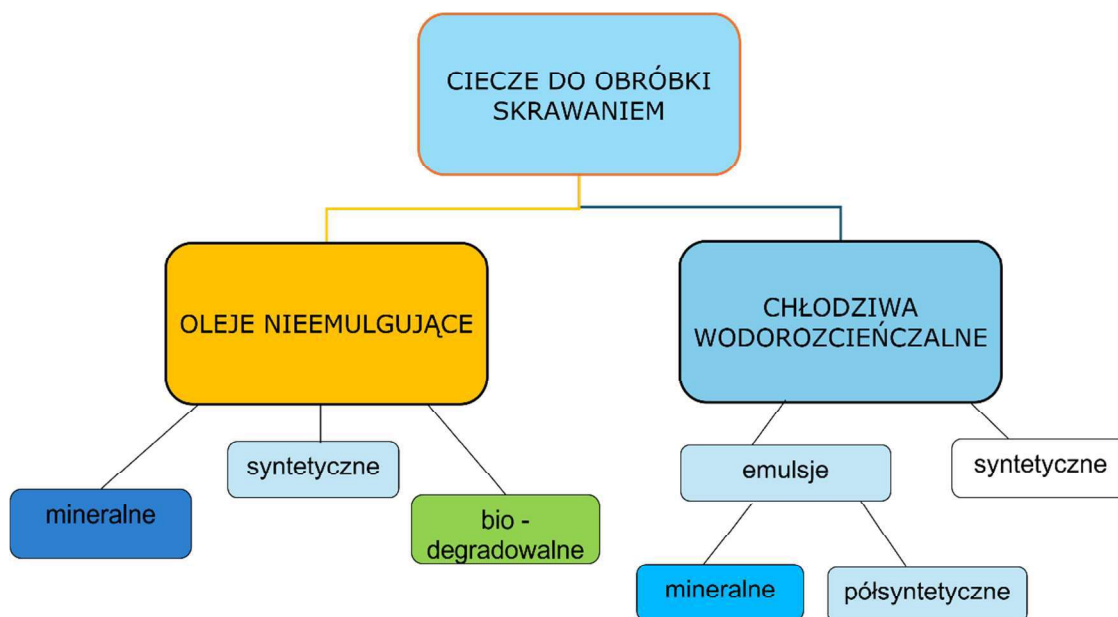
Powyższe wymagania i zalecenia można nazwać funkcjonalnymi lub użytkowymi. Dodatkowo ciecz obróbkowa powinna posiadać określone właściwości eksploatacyjne, a także spełniać warunki związane z bezpieczeństwem i higieną pracy [31]:

- maksymalna dobra stabilność i trwałość;
- brak szkodliwego oddziaływania na organizm ludzki, a zwłaszcza na skórę, oczy i drogi oddechowe;
- brak przykrych zapachów;
- możliwie szeroki zakres zastosowania, to znaczy ciecz powinna się nadawać do możliwie dużej ilości procesów obróbki wiórowej i wszystkich rodzajów materiałów obrabianych (stale, żeliwa, metale kolorowe i ich stopy);
- transparentność w czasie całego okresu jej stosowania;
- niska skłonność do pienienia;
- gotowy wyrób - koncentrat powinien dać się składować na otwartej przestrzeni w temperaturach $5\div 40^{\circ}\text{C}$ bez występowania zjawisk rozwarstwień;
- brak skłonności do tworzenia osadów na maszynie oraz w przewodach doprowadzających;
- obojętność wobec zastosowanego zabezpieczenia antykorozyjnego obrabiarki i materiału uszczelnień podzespołów maszyny;
- łatwość przygotowania cieczy do użycia;
- brak skłonności do wymywania innych rodzajów środków smarnych z węzłów tarcowych obrabiarki (oleje z prowadnic, smary z łożysk lub z wrzeciona, itp.);
- niepalność;
- łatwość wytrącania zanieczyszczeń;
- duża szybkość penetracji i dobra zwilżalność powierzchni obrabianej;
- niska temperatura krzepnięcia i wysoka temperatura wrzenia;
- odporność na rozwój mikroorganizmów (bakterii, grzybów, drożdży).

2.3. Klasyfikacja cieczy obróbkowych

W technologiach obróbki ubytkowej cieczy stosowane w procesach skrawania dzieli się na dwie podstawowe grupy, co przedstawiono na rysunku 14. Pierwszą z nich stanowią oleje nieemulgujące, dostarczane w postaci gotowej do użycia, drugą zaś chłodziwa wodorozcieńczalne, oferowane jako koncentraty wymagające rozcieńczenia wodą bezpośrednio w miejscu pracy. Każda z tych grup obejmuje dodatkowe podtypy: oleje nieemulgujące mogą być mineralne, syntetyczne lub biodegradowalne, natomiast chłodziwa

wodorozcieńczalne występują w postaci emulsji (mineralnych lub półsyntetycznych) oraz jako chłodziwa w pełni syntetyczne.



Rys. 14. Rodzaje cieczy obróbkowych.

Każdy typ cieczy chłodziwo-smarującej charakteryzuje się specyficznymi właściwościami wynikającymi z jej składu chemicznego [36]. To właśnie skład decyduje o efektywności redukowania tarcia, obniżania temperatury w strefie skrawania oraz o reologii mieszaniny. Z tego względu odpowiedni dobór cieczy chłodziwo-smarującej jest kluczowy dla prawidłowego przebiegu procesów obróbki metali oraz uzyskania wysokiej jakości powierzchni obrabianej [34,35,37,38]. Wytwarzanie nowoczesnych cieczy chłodziwo-smarujących opiera się na stosowaniu zestawów precyzyjnie dobranych związków chemicznych, łączonych w ściśle określonych proporcjach [34,39]. Woda pełni rolę wydajnego nośnika ciepła, odpowiadając za intensywne chłodzenie. Składniki olejowe — mineralne, roślinne czy pochodzenia zwierzęcego — zapewniają właściwości smarne. Emulgatory, takie jak sulfonowane węglowodory, wyższe kwasy tłuszczowe czy estry fosforanowe, umożliwiają stabilne łączenie fazy wodnej z olejową. Składniki chelatujące (np. EDTA) wiążą jony metali i ograniczają niepożądane reakcje chemiczne. Środki regulujące lepkość (polieter, polialkohole winylowe), w tym plastyfikatory (polimerowe estry) i środki sprzęgające (glikole), wpływają na konsystencję oraz stabilność warstwy smarnej. Substancje przeciwmgłowe (polibuteny, poliakrylany) ograniczają powstawanie aerozoli, natomiast związki takie jak sulfonowane i chlorowane węglowodory stosuje się jako środki zapobiegające przywieraniu odprysków urobku na narzędziu. Dodatki poprawiające oleistość (estry kwasów tłuszczowych)

zwiększają trwałość warstwy smarnej, zaś środki zwilżające (polietoksyłowane alkohole tłuszczowe) redukują napięcie powierzchniowe, co poprawia penetrację cieczy w obszar mikropęknięć. Środki dyspergujące (amidy kwasów tłuszczowych i polietoksyłowane glikole) zapobiegają tworzeniu aglomeratów i osadów. Pasywatory (estry fosforanowe i krzemiany) chronią powierzchnie metalowe przed odbarwieniami, natomiast środki przeciwpieniące (np. woski, sole azotanowe i octanowe) stabilizują proces tworzenia piany. Stabilizatory pH (alkanoloaminy) utrzymują odpowiedni odczyn roztworu, barwniki (azowe i fluoresceina) ułatwiają identyfikację chłodziwa, a środki przeciwdorowe (aldehydy) ograniczają rozwój nieprzyjemnych zapachów. Ochronę antykorozyjną zapewniają inhibitory korozji, takie jak benzotriazol czy pochodne kwasu borowego. Rozwój mikroorganizmów hamują dodatki biobójcze (triazyny), natomiast dodatki typu EP (Extreme Pressure) — głównie chlorki i siarczki węglowodorów — minimalizują zużycie narzędzia w warunkach wysokich nacisków[16,34,35].

2.4. Ciecze chłodząco-smarujące na bazie oleju nieemulgującego w wodzie

Nieemulgujące ciecze na bazie oleju stanowią jeden z rodzajów cieczy chłodząco-smarujących, których głównym składnikiem jest olej mineralny (parafinowy lub naftenowy) oraz rozpuszczalne w nim dodatki [34,35]. Aby zredukować zawartość wielopierścieniowych (potencjalnie kancerogennych) węglowodorów aromatycznych, oleje mineralne używane jako baza dla tego typu cieczy chłodzących są zwykle poddawane wielostopniowej rafinacji przy użyciu rozpuszczalników organicznych lub procesów obróbki na drodze hydrokrakingu [34]. Możliwe jest również użycie olejów roślinnych oraz tłuszczów pochodzenia zwierzęcego, które stosowane są same, lub w połączeniu z olejem mineralnym w celu osiągnięcia odpowiednich właściwości zwilżających.

Charakterystycznymi cechami tej grupy cieczy chłodząco-smarujących jest wysoka smarność, oleista barwa oraz fakt, że są one stosowane jako gotowe wyroby, bez uprzedniego rozcieńczania ich w wodzie [34,35]. Czyste bezwodne oleje najlepiej sprawdzają się w procesach, w których właściwości smarujące są bardziej istotne aniżeli potrzeba intensywnego chłodzenia. Czasami stosowane są dodatki zawierające chalkogenki lub siarkę [34]. Optymalne warunki pracy dla tego rodzaju cieczy chłodząco-smarujących to niska prędkość ścinania i duży obszar kontaktu powierzchni metalowych [34,35]. Niestety łatwopalność nieemulgujących olejów obróbkowych ogranicza ich użyteczność podczas procesów generujących dużą ilość ciepła [34,35]. Składniki stosowane w czystych

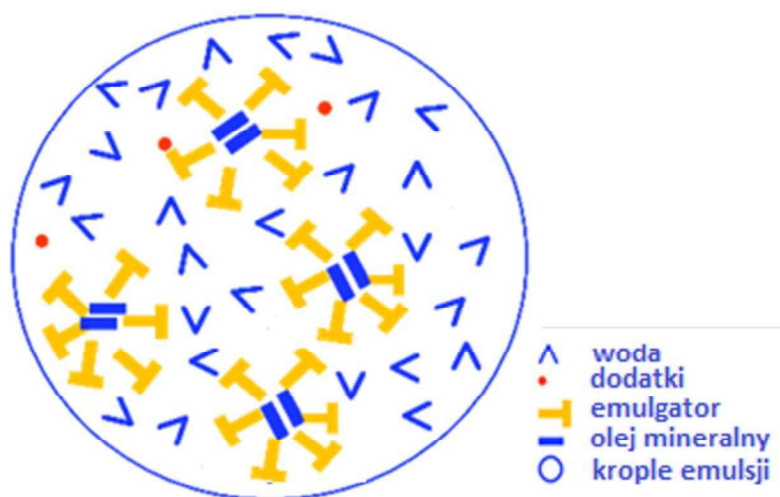
nieemulgujących olejach obróbkowych wraz z ich udziałem procentowym w wyrobie gotowym zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Najczęściej stosowane składniki do produkcji czystych nieemulgujących olejów obróbkowych [34,35].

Grupa związków chemicznych	Maksymalne stężenie [% m/m]
Olej mineralny	≤ 100
Tiole i siarczki węglowodorów	≤ 60
Oleje roślinne	≤ 60
Chloropochodne węglowodorów	≤ 40
Oleje zwierzęce	≤ 30
Estry kwasów tłuszczowych	≤ 30
Estry polioli	≤ 30
Sulfonowane pochodne węglowodorów	≤ 20
Utlenione woski	≤ 10
Estry fosforanowe	≤ 10
Kopolimery (np. butadien/styren)	≤ 1
Polibuten	≤ 1
Polimetakrylan	≤ 1
Polistyren	≤ 1
Pochodne chinoliny	≤ 1
Alkilowe i aryłowe pochodne amin	≤ 1

2.5. Ciecze chłodząco-smarujące na bazie oleju mineralnego emulgującego z wodą

Wodorozcieńczalne oleje emulgujące, zwane również makroemulsjami (rys. 15), to ciecze chłodząco-smarujące zawierające w koncentracji od 30 do 85 % oleju bazowego [34,35].



Rys. 15. Model makroemulsji - emulsji na bazie oleju mineralnego.

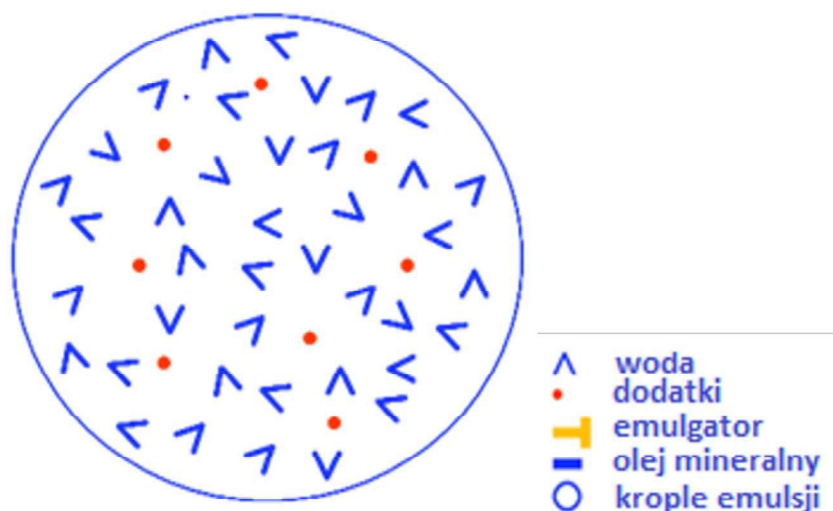
Tego rodzaju ciecze, w postaci koncentratu, przed użyciem są rozcieńczane w wodzie, dlatego też zawierają dużą ilość związków powierzchniowo czynnych (emulgatorów), które dyspergują olej tworząc emulsję typu olej w wodzie (O/W). Ponadto tego typu oleje emulgujące zawierają w swoim składzie dużą ilość stabilizatorów oraz dodatków rozpuszczalnych w oleju [16,34,35]. Podstawą makroemulsji są oleje mineralne, roślinne i zwierzęce, które mogą stanowić do 100% fazy olejowej. Funkcjonalność układu uzupełniają dodatki smarne, takie jak siarczki, estry wyższych kwasów tłuszczowych, estry poliolu, a także chloropochodne węglowodorów, odpowiadające za odporność na wysokie naciski. W celu poprawy stabilności emulsji stosuje się m.in. sulfonowane pochodne węglowodorów, kwasy tłuszczowe, etoksyloowane alkohole oraz etoksyloowane alkilofenole. Do grupy związków rozpuszczalnych w wodzie, pełniących kluczowe funkcje stabilizujące i ochronne, należą m.in. etoksyloamina (do 25%), kwas borowy, pochodne sarkozyny, triazole oraz środki przeciwdrożdżycowe. W formułacjach często wykorzystuje się również środki rozpuszczalne w obu fazach, takie jak estry fosforanowe, etery glikolowe, barwniki czy alkohole tłuszczowe. Formuły makroemulsji obejmują też niewielkie ilości dodatków specjalistycznych — np. związki nitromorfolinowe, alkilowe i arylowe pochodne amin, pochodne sulfonoamidowe, alkilowane fenole — które odpowiadają za kontrolę stabilności, właściwości smarnych, odporność na pienienie oraz zabezpieczenie antykorozyjne [16,34,35].

W praktyce najczęściej wykorzystuje się makroemulsję o stężeniu 5 - 15 % (gotowy wyrób - koncentrat rozcieńczony w wodzie), co skutkuje wytworzeniem emulsji o charakterystycznym, mętnym przeważnie mlecznym zabarwieniu [40]. Ten typ cieczy chłodzących generalnie odznacza się dobrymi właściwościami smarującymi i lepszą zdolnością wymiany ciepła niż nieemulgujące oleje [16,34]. Istotnym problemem podczas stosowania olejów emulgujących – makroemulsji jest obniżona ochrona antykorozyjna, zdolność oklejania narzędzi i tworzenia trudno zmywalnych osadów. W następstwie skutkuje to brudzeniem okolicznych powierzchni, tendencją do wydzielania mgły olejowej, dymieniem (przy niewłaściwej wymianie ciepła) oraz niską stabilnością, co przekłada się na krótszy czas użytkowania takich cieczy [34].

2.6. Ciecze chłodząco-smarujące na bazie oleju syntetycznego emulgującego z wodą

Wodorozcieńczalne syntetyczne ciecze, znane również jako chłodziwa chemiczne potocznie zwane syntetykami, to najskuteczniejsze osiągnięcie w dziedzinie cieczy chłodząco-smarujących. Ciecze te nie zawierają oleju, a według nowej definicji zawierają jedynie związki rozpuszczalne w wodzie [16,34,35]. Wysoka stabilność emulsji jest zagwarantowana

obecnością związków powierzchniowo czynnych [34]. W skład tego rodzaju cieczy (rys. 16) wchodzi bardzo wiele związków syntetycznych o specyficznych właściwościach [16,34,35].



Rys. 16. Model mikroemulsji - emulsji na bazie oleju syntetycznego.

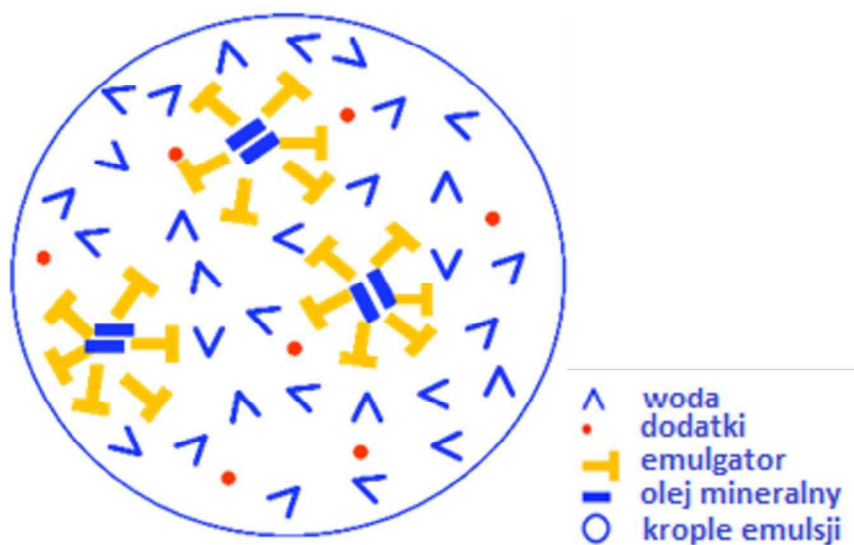
W skład syntetycznych cieczy wchodzi przede wszystkim polietoksyłowane glikole oraz 2-aminoetanol (do 25%), pełniący funkcję stabilizującą, regulującą pH oraz poprawiającą właściwości smarne. Ważną grupę stanowią także wyższe kwasy tłuszczowe, amidy i dietyloamidy kwasów tłuszczowych, które odpowiadają za właściwości tribologiczne układu. Często stosowane są również kwasy karboksylowe C9–C12, a także ich odpowiedniki dikarboksylowe, pełniące funkcję dodatków stabilizujących. W grupie związków wykazujących częściową lub pełną rozpuszczalność w obu fazach znajdują się m.in. etoksyłowane alkohole, etoksyłowane alkilofenole, etery glikolowe, polietery, a także kwas borowy – substancja istotna dla kontroli pH oraz ochrony antykorozyjnej. Do grupy związków odpowiedzialnych za ochronę chemiczną i biologiczną należą m.in. triazyny, pochodne imidazolu, triazole, EDTA, merkaptobenzotiazole, a także pochodne izotiazoliny, działające jako środki biobójcze. W formulacjach występują również dodatki kontrolujące właściwości fizykochemiczne cieczy, takie jak glikole, pochodne oksazolidyny, a także substancje pomocnicze w śladowych ilościach, np. polimery kationowe, barwniki i środki przeciwdrozdzielcze [16,34,35].

W praktyce, koncentraty syntetycznych cieczy chłodząco-smarujących rozcieńcza się w wodzie w zakresie stężeń od 5 do 10 %, a otrzymana syntetyczna mikroemulsja jest przezroczysta, co pozwala obserwować strefę skrawania podczas procesu obróbki. Spośród wszystkich rodzajów cieczy chłodząco-smarujących, syntetyczne ciecze uchodzą za najczystsze, oferując najlepszą wymianę ciepła i najlepsze właściwości antykorozyjne,

a ponadto charakteryzują się najdłuższą żywotnością [16,34,35]. Największą wadą tego typu cieczy chłodzących jest ich wysoka cena, wynikająca z użycia wyżej wymienionych związków chemicznych [16].

2.7. Półsyntetyczne cieczy chłodzące emulgujące z wodą

Aktualnie najbardziej popularną i najczęściej stosowaną grupą są półsyntetyczne cieczy chłodząco-smarujące. Ciecze półsyntetyczne (rys. 17) zawierają przeważnie od 5 do 30 % oleju w wyrobie gotowym - koncentracie i stanowią specjalną hybrydę oleju emulgującego wraz z syntetycznymi składnikami cieczy chłodząco-smarującej [34,35].



Rys. 17. Model mikroemulsji - emulsji na bazie olejów: mineralnego i syntetycznego.

Skład półsyntetycznych cieczy chłodząco-smarujących jest złożony i obejmuje zarówno związki rozpuszczalne w oleju, jak i w wodzie, co umożliwia stworzenie stabilnej mikroemulsji typu O/W. Fazę olejową budują przede wszystkim oleje mineralne (do 100% fazy olejowej), oleje roślinne oraz dodatki tribologiczne, takie jak chloropochodne węglowodorów, amidy kwasów tłuszczowych, dietyloamidy czy estry polioli. Wymienione dodatki odpowiadają za właściwości smarne, odporność na wysokie naciski oraz tworzenie warstwy ochronnej. W fazie wodnej dominuje grupa substancji powierzchniowo czynnych i stabilizujących, do których należą między innymi 2-aminoetanol (do 25%), kwas borowy, triazyny, polietery oraz pochodne imidazolu. Związki te odpowiadają za stabilność emulsji, regulację pH oraz ochronę antykorozyjną. Jednym z kluczowych elementów formulacji są emulgatory i stabilizatory, takie jak sulfonowane pochodne węglowodorów, etoksyłowane alkohole, etoksyłowane alkilofenole, etery glikolowe oraz wyższe kwasy tłuszczowe, które umożliwiają powstanie jednorodnej,

trwalej mikroemulsji. Z kolei dodatki specjalistyczne, takie jak pochodne sarkozyny, tiolowe związki pirydynowe, triazole, EDTA czy merkaptobenzotiazol, pełnią funkcje antykorozyjne, chelatujące oraz biobójcze. W niewielkich ilościach stosowane są również substancje pomocnicze, takie jak barwniki, środki przeciwdorowe oraz pochodne izotiazoliny, które odpowiadają za identyfikację preparatu, eliminację nieprzyjemnych zapachów oraz stabilność mikrobiologiczną układu [16,34,35].

Stosunkowo duża zawartość związków powierzchniowo-czynnych sprawia, że ciecze takie wykazują się wysoką stabilnością, a po rozcieńczeniu w wodzie charakteryzują się transparentną, opalizującą, półprzezroczystą barwą roztworu. W praktyce półsyntetyczne ciecze wykorzystuje się w rozcieńczeniu od 5 do 10 %. Tego typu mikroemulsja posiada lepsze właściwości smarujące niż syntetyczna ciecz chłodząco-smarująca [16,34,35]. Natomiast w porównaniu do makroemulsji oferuje znacznie lepszą wymianę ciepła, ochronę antykorozyjną i wydłużony okres użytkowania [16,34]. Ciecze półsyntetyczne są także tańsze od cieczy syntetycznych [16]. Największą zaletą jest jednak duża możliwość modyfikowania składu półsyntetycznej cieczy chłodząco-smarującej, w zależności od potrzeb danego procesu obróbki skrawaniem metalu, co przekłada się na szerokie spektrum jej zastosowań [34,35,39].

Podsumowując, różnice w składzie chemicznym poszczególnych rodzajów cieczy chłodząco-smarujących wynikają zarówno z zawartości oleju, jak i z rodzaju zastosowanych dodatków uszlachetniających, co w sposób bezpośredni determinuje ich właściwości użytkowe [16,34,35]. Ciecze o wysokiej zawartości oleju charakteryzują się doskonałymi właściwościami smarnymi, podczas gdy ciecze syntetyczne — pozbawione fazy olejowej — oferują najwyższą efektywność chłodzenia oraz czystość układu. Półsyntetyczne ciecze chłodząco-smarujące stanowią kompromis pomiędzy właściwościami smarnymi a stabilnością i efektywnością chłodzenia, a oleje emulgujące są rozwiązaniem pośrednim pomiędzy czystymi olejami a syntetykami.

Czyste oleje wyróżniają się doskonałymi właściwościami smarnymi, dłuższą żywotnością i wyższą ochroną antykorozyjną, lecz ich użytkowanie wiąże się z generowaniem oleistych mgieł, wysokim ryzykiem zapłonu oraz znaczącym brudzeniem instalacji. Oleje emulgujące oferują nadal bardzo dobre właściwości smarne, a jednocześnie lepszą wymianę ciepła niż oleje czyste, jednak są podatne na pienienie i na twardość wody. Ciecze półsyntetyczne łączą zalety obu grup — zapewniają dobrą wymianę ciepła, dobre właściwości smarne, długą żywotność, wysoką czystość oraz niski poziom pienienia. Ich wadą pozostaje jednak podatność na twardość wody oraz możliwość generowania mgieł i dymu w określonych warunkach obróbki. Najwyższą efektywność chłodzenia oferują ciecze syntetyczne, które

cechują się doskonałą wymianą ciepła, doskonałą czystością, brakiem wpływu twardości wody oraz odpornością na wycieki oleju, jednak ich stosowanie wiąże się z wyższymi kosztami zakupu oraz brakiem ochrony typowej dla olejowych warstw smarnych [34,35].

2.8. Właściwości, dobór i racjonalne użytkowanie cieczy obróbkowych

Ciecze chłodząco-smarujące mogą wykazywać bardzo zróżnicowane właściwości fizykochemiczne i eksploatacyjne, w zależności od ich składu chemicznego i zastosowania. Najczęściej określanymi właściwościami fizykochemicznymi i eksploatacyjnymi są [8,31,33]:

- dla płynów obróbkowych: lepkość, gęstość, wartość pH, napięcie powierzchniowe, liczba kwasowa, liczba zmydlenia, własności smarne, stabilność, skłonność do pienienia, własności antykorozyjne, toksyczność;
- dla przedmiotu i narzędzia obrabianego: trwałość ostrzy i narzędzi skrawających, chropowatość powierzchni po obróbce skrawaniem.

Poprawny dobór cieczy obróbkowej do danego rodzaju obróbki skrawaniem metali oraz jej racjonalne użytkowanie w istotny sposób wpływają zarówno na jakość obróbki, jak i na koszty całego procesu [8,31]. Dzięki właściwemu postępowaniu z cieczą obróbkową można kontrolować jej trwałość, wydłużyć trwałość narzędzia skrawającego oraz poprawić jakość wytwarzanego przedmiotu, co w konsekwencji przekłada się na znaczne obniżenie kosztów procesu [31,41]. Na racjonalne użytkowanie cieczy obróbkowych składają się takie elementy jak [31,33]:

- odpowiednie przygotowanie cieczy obróbkowej;
- odpowiednia eksploatacja cieczy obróbkowej;
- prawidłowe przechowywanie;
- utylizowanie zużytej cieczy obróbkowej.

Poprawnie sporządzona ciecz obróbkowa, zalana do odpowiednio przygotowanego układu zasilania maszyny, powinna być następnie prawidłowo eksploatowana. Odpowiednia eksploatacja cieczy obróbkowej obejmuje wiele elementów [31,33,41]:

- przestrzeganie ogólnych zaleceń dotyczących użytkowania danego typu cieczy obróbkowej;
- monitorowanie cieczy w trakcie pracy i korygowanie zaobserwowanych zmian składu cieczy i zakłóceń w funkcjonowaniu układu zasilania maszyny;
- przestrzeganie zasad bezpieczeństwa i higieny pracy podczas użytkowania cieczy obróbkowych;
- prawidłowo zaprojektowany i obsługiwany układ doprowadzający ciecz obróbkową do strefy obróbki i odprowadzającej ciecz i wióry.

Ustalenie optymalnego czasu wymiany eksploatowanej cieczy na świeżą jest bardzo trudne i powinno się ten czas określać dla każdego przypadku indywidualnie. Należy przy tym brać pod uwagę takie czynniki jak [16,31,33,41]:

- rodzaj obrabiarki;
- rodzaj operacji obróbki ubytkowej;
- obrabiany materiał i materiał narzędzia;
- wymagane parametry obróbki;
- typ cieczy obróbkowej;
- okresy przerw i przestojów pracy maszyn;
- warunki, w tym otoczenie pracy maszyn;
- częstotliwość użytkowania.

Optymalny czas wymiany cieczy obróbkowej można określić wyłącznie na podstawie prób przeprowadzonych w rzeczywistych warunkach produkcyjnych. Właściwe przygotowanie cieczy oraz skrupulatne przestrzeganie zasad jej eksploatacji pozwalają znacząco wydłużyć okres użytkowania stosowanego chłodziwa. Różnorodność operacji obróbki skrawaniem wykonywanych w danym zakładzie wymaga doboru takich płynów obróbkowych, które będą optymalne dla specyficznych warunków technologicznych. Proces ten powinien koncentrować się na zapewnieniu zarówno efektywności technologicznej, jak i ekonomicznej, a także na uwzględnieniu możliwości organizacyjnych zakładu w zakresie przygotowania, składowania, wydawania oraz utylizacji cieczy obróbkowych [16,31,33,41].

Podczas wyboru cieczy obróbkowych należy zatem przeanalizować dwa możliwe warianty [31].

Wariant 1 – dobiera się cieczę, biorąc pod uwagę głównie łatwość ich eksploatacji i uniwersalność, tzn. takie, które mogą być użyte w jak największej ilości wykonywanych operacji skrawania. Obniża to jakość wykonywanych przedmiotów, ujemnie wpływa na trwałość narzędzia, ale koszty użytkowania jednej lub kilku cieczy obróbkowych są znacznie niższe, niż wielu różnych typów cieczy.

Wariant 2 – dobiera się cieczę obróbkową indywidualnie dla każdego rodzaju operacji obróbki i skrawanego metalu, zapewniając możliwie wysoką jakość obrabianego przedmiotu i długi okres trwałości narzędzia. Jednak w związku z koniecznością stosowania wielu różnych typów cieczy obróbkowych, wzrastają koszty produkcji.

Na wybór powyższych wariantów wpływają: otrzymanie odpowiedniej jakości wyrobu, możliwości techniczne zakładu odnośnie użytkowania cieczy obróbkowej, a także seryjność i ciągłość produkcji [16,31,41].

Po analizie rzeczywistych możliwości eksploatacji cieczy obróbkowych w danym zakładzie produkcyjnym oraz ocenie korzyści ekonomicznych i technologicznych wynikających z wyboru konkretnego rozwiązania (analiza wariantów 1 i 2), praktyczny dobór chłodziw powinien opierać się na teoretycznie uzasadnionym wyborze odpowiedniego rodzaju cieczy obróbkowej (olejowych, emulsyjnych, wodorozcieńczalnych itp.). Przy wyborze należy uwzględnić także zróżnicowanie poszczególnych grup cieczy w obrębie danego typu, wynikające z ich składu chemicznego oraz zawartości dodatków uszlachetniających, które determinują ich właściwości fizykochemiczne i eksploatacyjne [16,31]. W ten sposób wybraną grupę cieczy obróbkowych poddaje się badaniom laboratoryjnym oraz testowym, w celu wytypowania 1÷2 cieczy mających optymalne właściwości w danych warunkach skrawania [31]. Po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych i testowych, przeprowadza się badania eksploatacyjne w rzeczywistych warunkach produkcyjnych użytkownika [31,33,41]. Po uzyskaniu korzystnych wyników testów eksploatacyjnych podejmuje się decyzję, co do stosowania określonej cieczy obróbkowej w zakładzie.

Dodatkowo przegląd badań naukowych prezentowanych w literaturze [10,18,33,41–44], a także różnorodność produktów wprowadzonych na rynek, pozwala stwierdzić, że nowoczesne ciecze obróbkowe mogą być konstytuowane na bazie wodnych roztworów wraz z dodatkiem nanomateriałów. Dowodzi temu gwałtowny rozwój nanotechnologii, która znalazła również zastosowanie w procesach obróbki metali, skutkując badaniami dotyczącymi określenia wpływu dodania do cieczy chłodziwo–smarujących nanomateriałów, w postaci np. Al_2O_3 , MoS_2 , grafenu lub diamentu [4,10,45–49]. Nanomateriały wprowadza się do cieczy chłodziwo–smarujących ze względu na ich dużą przewodność cieplną i zaawansowaną charakterystykę tribologiczną [18,45–47]. Ciecz chłodziwo–smarująca wzbogacona o nanomateriały charakteryzuje się zmienionymi właściwościami przewodzenia ciepła i odmienną, w porównaniu z konwencjonalnym chłodzeniem strefy obróbki skrawaniem, drogą wymiany ciepła, zmniejszając zjawiska rozpraszania energii podczas skrawania i tym samym obniżając temperaturę powierzchni przedmiotu obrabianego [45–47].

3. Nanotechnologia

3.1. Nanomateriał - definicja

Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ISO, ang. *International Organization for Standardization*), Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD, ang. *Organisation for Economic Co-operation and Development*), Europejski Komitet Naukowy ds. Pojawiających się i Nowo Rozpoznanych Zagrożeń dla Zdrowia (SCENIHR, ang. *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks*) i inne organizacje międzynarodowe, jak również organizacje o zasięgu krajowym, np. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA, ang. *Environmental Protection Agency*), Health Canada, Danish Ministry of the Environment, przyjęły własne definicje nanomateriału, do których odnoszą się w swoich dokumentach [50]. Zgodnie z zaleceniem Komisji Europejskiej z dnia 18.10.2011r. definicja nanomateriału brzmi [51]:

„Nanomateriał oznacza naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50 % lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 nm – 100 nm. W określonych przypadkach, uzasadnionych względami ochrony środowiska, zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, zamiast wartości progowej liczbowego rozkładu wielkości cząstek wynoszącej 50 % można przyjąć wartość z zakresu 1–50 %.

Nanomateriałem zgodnym z definicją jest też materiał, którego powierzchnia właściwa przypadająca na objętość jest większa niż $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ (jednak materiał, który nie spełnia kryterium liczbowego rozkładu wielkości cząstek jw., należy uznać za nanomateriał, nawet jeśli jego powierzchnia właściwa jest mniejsza niż $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) [51].

Na potrzeby zalecenia Komisji 2011/696/UE [51] „cząstka”, „aglomerat” i „agregat” definiuje się następująco:

- a) „cząstka” oznacza drobinę materii o określonych granicach fizycznych;
- b) „aglomerat” oznacza zbiór słabo powiązanych cząstek lub agregatów, w którym ostateczna wielkość powierzchni zewnętrznej jest zbliżona do sumy powierzchni poszczególnych składników;
- c) „agregat” oznacza cząstkę zawierającą silnie powiązane lub stopione cząstki.

Zalecana przez Komisję definicja nanomateriału ma charakter czysto ilościowy i traktuje nanomateriały jako jedną z form substancji chemicznych [52]. Nie odnosi się do specyficznych właściwości, związanych między innymi z nanorozmiarem. Na terenie Unii

Europejskiej (UE) obowiązują dwa kluczowe rozporządzenia dotyczące substancji i mieszanin chemicznych, w tym substancji występujących w nanoformie. Są to:

1. REACH (ang. *Registration, Evaluation Autorization of Chemicals*) – rozporządzenie dotyczące rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosownych ograniczeń w zakresie chemikaliów [53].
2. CLP (ang. *Classification, Labeling and Packaging*) – obowiązujące rozporządzenie w sprawie klasyfikacji oznakowania i pakowania substancji i mieszanin [54].

Rozporządzenie REACH odnosi się do produkcji, wprowadzania do obrotu i stosowania substancji chemicznych oraz ich mieszanin, natomiast rozporządzenie CLP dotyczy ujednolicenia kryteriów klasyfikacji, oznakowania i pakowania wprowadzonych do obrotu niebezpiecznych substancji chemicznych. Celem nadrzędnym obydwu rozporządzeń jest ochrona zdrowia ludzkiego oraz ochrona środowiska naturalnego przed szkodliwym działaniem substancji i mieszanin chemicznych [53,54].

Do 2018 r. w REACH oraz CLP, podobnie jak w innych rozporządzeniach UE, nie wyodrębniono substancji nanometrowych jako szczególnej odrębnej grupy chemikaliów, co do których należało stosować inne lub co najmniej zmodyfikowane przepisy. Nanomateriały traktowano jako jedną z form materii, podlegającą obydwu rozporządzeniom tak samo, jak ich klasyczne odpowiedniki [52]. Dopiero 3 grudnia 2018 r. rozporządzenie komisji UE 2018/1881 [55] zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (REACH) wprowadziło termin „nanopostać”, który należy definiować zgodnie z zaleceniem Komisji z dnia 18 października 2011 r. w sprawie definicji nanomateriału [53]. Komisja przeprowadziła ocenę skutków w sprawie ewentualnych zmian załączników do rozporządzenia REACH dotyczących rejestracji nanomateriałów i stwierdziła również, że konieczne jest uściślenie wymogów i obowiązków dotyczących rejestracji w odniesieniu do nanomateriałów. W rozporządzeniu [55] uwzględniono, że *nanopostacie mogą mieć określone profile toksykologiczne i schematy narażenia, mogą w związku z tym wymagać szczególnej oceny ryzyka i odpowiednich zestawów środków kontroli ryzyka.*

3.2. Struktury i właściwości nanomateriałów

W literaturze można także znaleźć definicję nanomateriałów, która uwzględnia zmiany właściwości termodynamicznych materiałów. Zgodnie z taką definicją „wymiar, przy którym występuje zmiana własności termodynamicznych bądź pojawiają się nowe własności, jest graniczną wielkością definiującą nanomateriały” [56].

Ze względu na wymiary, wszystkie nanomateriały można sklasyfikować jako [56]:

- zerowymiarowe – o nanometrycznych rozmiarach w trzech kierunkach, przykładem mogą być kropki kwantowe czy klastry;
- jednowymiarowe – o nanometrycznych rozmiarach w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach, przykładem mogą być nanodruły czy nanorurki;
- dwuwymiarowe – o rozmiarze nanometrycznym w jednym kierunku, są to np. cienkie warstwy;
- trójwymiarowe – materiały homo- i heterogeniczne, składające się z kryształów o nanometrycznych rozmiarach.

Tradycyjna klasyfikacja materiałów jest oparta na typie przeważających w nich wiązań atomowych [57]. Taki podział wyróżnia trzy grupy materiałów: metale, ceramikę i polimery. Inną kategorię stanowią kompozyty, które nie charakteryzują się innym rodzajem wiązań w stosunku do wymienionych trzech, ponieważ powstają przez powiązanie wiązań atomowych [57]. Podobny podział stosuje się do nanomateriałów. Warto jednak zauważyć, że w przypadku nanomateriałów termin „ziarno” czy „cząstka”, oznaczający drobinę materii o określonych granicach fizycznych, powinien być zastąpiony pojęciem „krystalitu” [57], gdyż jest niezbyt precyzyjny. Takie określenie wyjaśnia bowiem obszar koherentnie rozpraszający promieniowanie rentgenowskie, co świadczy o wysokim uporządkowaniu materii w jego obrębie [57]. W ramach jednej „cząstki” czy „ziarna” proszku może znajdować się kilka krystalitów [57].

Zatem nanomateriały zbudowane są z krystalitów, które zrośnięte ze sobą w bezporowatą strukturę tworzą agregaty [44 – 46]. Agregaty lub zespół kilku krystalitów zrośniętych ze sobą w porowatą strukturę tworzą zaś aglomeraty [56].

Zmniejszenie jednego lub więcej wymiarów układu do skali nano może wpłynąć na zmianę liczby atomów na powierzchni układu bądź też na granicach faz [59]. W takim przypadku stosunek powierzchni do objętości (S/V), a także powierzchnia właściwa (m^2/g) są odwrotnie proporcjonalne do wielkości krystalitu [59]. Dla krystalitów o rozmiarach mniejszych niż 100 nm wielkości te ulegają znacznemu zwiększeniu. Skutkuje to zwiększeniem

energii powierzchniowej i zmianą energii całego układu, a tym samym umożliwia powstawanie faz metastabilnych, niespotykanych dotąd w układach o ziarnach mikrometrycznych [59].

Właściwości nanokrystalicznych materiałów, podobnie jak wszystkich innych materiałów, są ściśle zależne od ich struktury [20,57]. Kształtują się one na różnych poziomach organizacji strukturalnej, przy czym wiele z nich jest determinowanych już przez rodzaj dominujących wiązań międzyatomowych [20]. Na właściwości materiału wpływają również jego skład chemiczny, struktura fazowa oraz mikrostruktura, rozumiana jako ilość, rodzaj i rozmieszczenie defektów struktury krystalicznej [57]. W przypadku materiałów nanokrystalicznych bardziej odpowiednim terminem niż mikrostruktura wydaje się pojęcie nanostruktury, które lepiej podkreśla, że rozkład defektów oraz zmienność właściwości mają kluczowe znaczenie na poziomie nanometrycznym [57]. Na właściwości warstw granicznych występujących w kontakcie dwóch ciał istotnie wpływa tzw. efekt rozmiarowy, czyli zależność właściwości fizycznych ciał stałych od liczby atomów je budujących [60]. Wraz z przejściem od materiału masywnego do nanomateriałów wiele parametrów – takich jak temperatura topnienia, potencjał jonizacyjny czy konfiguracja atomów – zmienia się w sposób stopniowy. Analogiczny efekt rozmiarowy obserwuje się podczas systematycznego zmniejszania grubości warstwy metalicznej ciała stałego bądź cieczy, aż do poziomu pojedynczej monowarstwy [60]. Wraz z redukcją wymiarów rośnie udział atomów znajdujących się na powierzchni, co stanowi jedną z kluczowych przyczyn unikalnych właściwości nanomateriałów. Duża liczba atomów powierzchniowych umożliwia ich swobodne oddziaływanie z obcymi atomami i cząsteczkami, nadając nanomateriałom wyjątkowo wysoką reaktywność [57]. Wysoka aktywność chemiczna czyni nanomateriały efektywnym narzędziem w badaniach struktury ciała stałego oraz poszerza możliwości ich zastosowania w procesach przemysłowych, takich jak wzrost kryształów, kataliza chemiczna czy wytwarzanie materiałów o specyficznych właściwościach elektrycznych, magnetycznych, optycznych, trudnopalnych oraz tribologicznych [57,59,61]. Dzięki temu nanomateriały mogą znacząco poprawiać jakość oraz funkcjonalność wielu urządzeń technicznych [57].

Ponadto, nanokrystaliczne metale często wykazują się większą odpornością na zużycie ścierne niż ich gruboziarniste odpowiedniki [57]. Ich większa odporność może wynikać z dużej twardości oraz z mniejszej wartości współczynnika tarcia niż wartość współczynnika tarcia materiałów gruboziarnistych [62]. Mimo że przyczyny wysokiej twardości materiałów nanokrystalicznych są dobrze poznane i szeroko opisane w literaturze, mechanizmy prowadzące do obniżenia współczynnika tarcia pozostają złożone i wieloaspektowe.

3.3. Nanomateriały w produktach smarnych

W niniejszym podrozdziale przedstawiono zagadnienia związane z zastosowaniem substancji smarowych w postaci nanocząstek, których wykorzystanie wynika z wyjątkowych właściwości materii o wysokim stopniu rozdrobnienia [52,63,64]. Nanostruktury te wykazują szereg korzystnych cech użytkowych, jednak proces ich wytwarzania oraz stabilizacji wiąże się z licznymi wyzwaniami technologicznymi. Jednym z kluczowych problemów jest tendencja nanocząstek do aglomeracji, prowadząca do powstawania większych struktur i w efekcie do utraty właściwości charakterystycznych dla materiałów w nanoskali [52]. Zjawisko to ma istotne konsekwencje dla ich praktycznego wykorzystania, zwłaszcza w układach smarowych.

Produkty smarowe oparte na nanotechnologii mają znaczący udział w całkowitej liczbie nanoproduktów wprowadzonych na rynek [52,65,66]. Wykorzystanie nanokomponentów w środkach smarowych poprawia funkcjonowanie urządzeń przemysłowych, poprzez zmniejszenie zużycie energii w procesach tribologicznych. Jednocześnie poprawia właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe urządzeń, dlatego jest bardzo korzystne pod względem ekonomicznym [52,65,67]. Domieszki nanomateriałów (w ilości 0,5– 30 % masy smaru) stosuje się zarówno do smarów stałych, jak i ciekłych oraz plastycznych. Najczęściej w badaniach dotyczących poprawy właściwości tribologicznych środków smarowych rozważa się wykorzystanie nanocząstek metali (srebro, miedź, nikiel), tlenków (cynku, miedzi, cyrkonu, krzemu, glinu, tytanu), siarczków i selenków (molibdenu, wolframu) oraz pierwiastków ziem rzadkich (cer, cyrkon, itr) [3,4,6,48,68–72], jak i również pojedynczych, podwójnych i wielościankowych nanorurek węglowych (CNTs – z ang. *carbon nanotubes*) oraz nanostruktur pochodzenia węglowego [14,71,73].

Specjalną grupę nanomateriałów wykorzystywaną w środkach smarnych stanowią chalcogenki metali przejściowych, czyli siarczki i selenki molibdenu i wolframu [3,71,72]. Swoje doskonałe właściwości smarne zawdzięczają strukturze warstwowej podobnej do grafenu, a ponadto mogą być syntetyzowane w postaci struktur podobnych do fulerenów (IF ang. *inorganic fullerene – like material*, np. IF-MoS₂, IF-WS₂) [68]. Zachowanie się tego typu cząstek jest przedmiotem wielu badań. Bardzo interesującym [74] jest obserwacja odkształceń mechanicznych, jakim mogą podlegać cząstki WS₂ podczas procesów towarzyszących tarcia.

Nanocząstki IF mogą zostać wykorzystane w następujący sposób [68,74]:

- jako dodatek do ciekłych substancji smarowych (oleje);
- jako dodatek do smarów (plastycznych);

- jako składnik przeciwtarciowych warstw w kompozytach polimerowych i metaliczno-polimerowych.

Korzyści wynikające ze stosowania nanocząstek *IF*, jako dodatku do środków smarnych [20,68]:

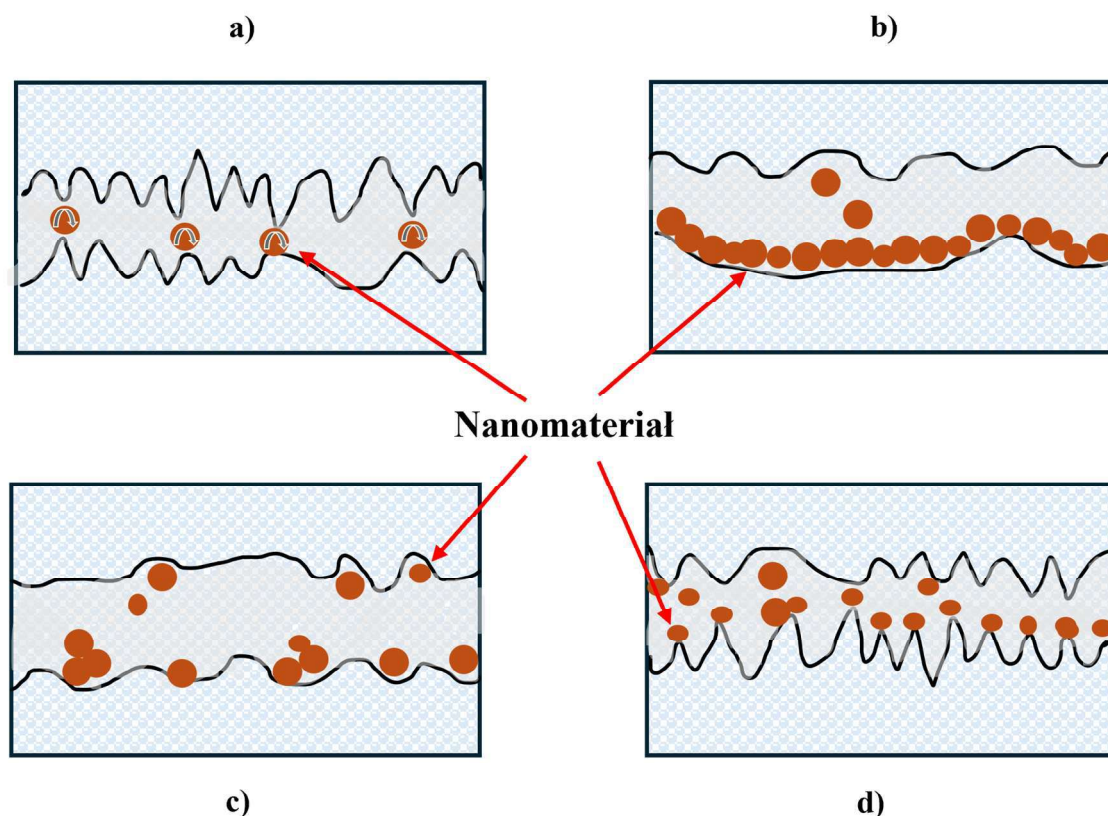
- redukcja zużycia i obniżenie współczynnika tarcia, szczególnie przy wysokich obciążeniach w stosunku do klasycznych stałych środków smarnych, co prowadzi do zmniejszenia ilości wydzielanego ciepła w węźle tarcia;
- długotrwałe działanie;
- bardzo dobra wytrzymałość przy wysokich obciążeniach;
- wysoka stabilność mechaniczna i chemiczna;
- zmniejszenie zużycia energii, a w tym oszczędność paliwa, co jest przyjazne dla środowiska;
- redukcja kosztów wytwarzania elementów maszyn poprzez zmniejszenie wymagań, np. dotyczących gładkości powierzchni węzłów tarcia.

Barczak i in. [75] w swoich badaniach wykazali, że zdolność wymiany ciepła przez smary stałe jest większa niż w przypadku cieczy, a cząstki smaru powodują zmniejszenie temperatury w strefie skrawania i wywołują lepszy efekt chłodzenia. Z kolei nowa technologia zastosowania nanocząstek w CCS w metodzie obróbki zminimalizowanym smarowaniem (MQL, ang. *Minimum Quantity Lubricant*), skuteczniej rozwiązuje przenoszenie ciepła w strefie skrawania przy jednoczesnej poprawie właściwości smarowania [3,15,76,77]. Każda z nanocząstek ma inne unikalne właściwości strukturalne i chemiczne, a przez to różne nanociecze obróbkowe mają inny wpływ na wydajność smarowania i odprowadzania ciepła [3,67,68,75]. Przykładowo nanorurki węglowe (CNTs) o większym stosunku długości do średnicy cząsteczki, mają znacznie większy współczynnik przewodzenia ciepła niż inne nanocząstki [68]. Natomiast nanocząstki MoS_2 charakteryzują się bardziej skutecznym i znacznie silniejszym działaniem smarującym niż pozostałe nanocząstki ze względu na swoją strukturę płatkową [73]. Dla przykładu Zhang i in. [73] badali działanie nanopłynów obróbkowych na bazie dwusiarczku molibdenu MoS_2 , nanorurek węglowych (CNTs) oraz ich mieszaniny (MoS_2 - CNTs) na siłę skrawania i chropowatość powierzchni obrobionej podczas operacji szlifowania stopu na bazie niklu. Wykorzystując funkcję autokorelacji, autorzy określili także optymalne stężenie nanocząstek używanych w doświadczeniu i przeanalizowali krzywe profili powierzchni. Znaczną poprawę jakości powierzchni uzyskano w wyniku optymalnego stężenia nanocząstek, czego efektem jest smarowanie pojedynczej nanocząstki. Po przekroczeniu optymalnego stężenia powstaje niepożądane zjawisko jakim jest aglomeracja

nanocząstek, co skutkuje tworzeniem się większych struktur i utratą charakterystycznych cech nanocząstek [73].

Mechanizmy poprawy właściwości tribologicznych przy użyciu nanocząstek są głównie klasyfikowane jako: a) mechanizm toczenia - efekty łożysk kulkowych, b) mechanizmy tworzenia warstwy ochronnej, c) efekty naprawy lub „samonaprawy” i d) efekty polerowania. Mechanizmy redukujące tarcie zostały przedstawione na rys. 18.

- a) Sferyczne i quasi-sferyczne nanocząstki zwykle służą jako małe łożyska kulkowe, które toczą się do strefy kontaktu i zamieniają tarcie ślizgowe na kombinację tarcia ślizgowego i tocznego. W szczególności efekty toczne kulistych nanocząstek między powierzchniami styku mogą wzmocnić właściwości tribologiczne płynów bazowych [78,79].
- b) Nanocząstki o dużej powierzchni promują aktywności chemiczne i mogą być szybko adsorbowane na powierzchni trącej, aby wytworzyć fizyczną warstwę adsorpcyjną. Skład materiałowy warstwy ochronnej utworzonej na powierzchni styku determinuje właściwości tribologiczne powierzchni styku [80,81]. Mechanizm smarowania nanocząstek metalicznych polega na ich osadzaniu na zużytej powierzchni w celu utworzenia cienkiej warstwy, która jest zwykle bardziej ciągliwa niż podłoże, zmniejsza to tarcie poprzez obniżenie oporu ślizgowego i chroni podłoże przed zużyciem poprzez hamowanie bezpośredniego kontaktu metal-metal [82–84]. Tryb tworzenia warstwy ochronnej gwarantuje ochronę powierzchni i chroni materiał przed rozprzestrzenianiem się pęknięć poprzez zmniejszenie bezpośredniego kontaktu między chropowatościami [80].
- c) Efekt naprawy lub „samonaprawy” można wyjaśnić jako osadzanie nanocząstek na powierzchniach trących i kompensację utraty masy. W tym procesie nanocząstki osadzają się na zużytej powierzchni trącej i wypełniają blizny i rowki, aby zmniejszyć zużycie [85].
- d) Efekt polerowania, znany również jako efekt wygładzania, występuje, gdy powierzchnia smarująca jest wygładzana przez obróbkę ścierną przy użyciu nanocząstek. Podczas procesu tarcia nanocząstki wypełniają mikronierówności powierzchni, działając jako stałe składniki smarne, które tworzą warstwę wypełniającą przestrzeń kontaktową. Proces, w którym wypełniane są szorstkie doliny, nazywany jest procesem „wygładzania”. Ten mechanizm wygładzania lub polerowania może pomóc zmniejszyć chropowatość powierzchni i tym samym poprawić właściwości tribologiczne [86].



Rys. 18. Mechanizmy poprawy właściwości tribologicznych przy użyciu nanocząstek: a) efekt łożyska kulkowego, b) mechanizm tworzenia warstwy ochronnej, c) mechanizm naprawy i d) mechanizm polerowania.

Z tribologicznego punktu widzenia nanocząstki wykazują szereg właściwości, które mogą istotnie poprawić efektywność smarowania [3,5,10,18,20,57,67,68,73]:

- nanometryczne rozmiary umożliwiają przenikanie przez pory i lokalne zagłębienia, co prowadzi do tworzenia naturalnych zbiorników środka smarowego; małe rozmiary hamują nadbudowywanie powierzchni trących, co mogłoby negatywnie wpływać na parametry użytkowe węzła tarcia;
- zdolność do wykorzystania porowatości powierzchni — zarówno naturalnej, jak i celowo wytworzonej — pozwala nanocząstkom pełnić rolę nośników środka smarowego; dzięki temu możliwe jest uzyskanie materiałów samosmarujących lub powierzchni wstępnie zabezpieczonych przed skrajnymi warunkami tarcia, jakie mogą występować np. podczas rozruchu urządzeń;
- kulisty kształt nanocząstek redukuje tarcie, poprzez częściowe bądź całkowite zastąpienie tarcia ślizgowego tarciem tocznym między warstwami stałego środka smarowego;
- sferyczny kształt nanocząstek zmniejsza ilość defektów powierzchniowych będących miejscami o podwyższonej energii powierzchniowej, w których rozpoczyna się wiele procesów

degradacji dodatku, np. jego utlenienie; podnosi się stabilność chemiczna nanocząstek, a w rezultacie wydłuża się żywotność samego środka smarnego i smarowanego wężła tarcia;

- warstwowa budowa niektórych rodzajów nanocząstek sprawia, że uszkodzenie zewnętrznej warstwy nie prowadzi do utraty ich właściwości tribologicznych; rdzeń nanocząstki zachowuje kształt kulisty, co sprawia, że materiał ten wykazuje cechy częściowej samoregeneracji, istotnie wydłużając czas pracy układu między przeglądami serwisowymi.
- nieorganiczny skład nanocząstek sprawia, że są one wytrzymałe na wysokie temperatury (mogą być wytwarzane, np. ze specjalnych materiałów ceramicznych o wysokiej odporności termicznej);
- możliwość modyfikacji właściwości fizykochemicznych poprzez domieszkowanie struktur innymi pierwiastkami i związkami chemicznymi —w obrębie warstw budujących nanocząstek — pozwala precyzyjnie dostosować ich parametry do konkretnych zastosowań tribologicznych.

Przedstawione cechy jednoznacznie wskazują, że nanocząstki mogą korzystnie wpływać na efektywność środków chłodząco-smarujących stosowanych w procesach obróbki skrawaniem metali, znacząco poprawiając zarówno warunki smarowania, jak i odporność cieczy na ekstremalne obciążenia tribologiczne.

4. Podsumowanie analizy stanu wiedzy

Ciecze chłodząco-smarujące (CCS) stanowią kluczowy element systemu technologicznego podczas obróbki skrawaniem metali. Stosuje się je w celu zwiększenia trwałości narzędzi, poprawy jakości wykończenia powierzchni oraz utrzymania wymaganych wymiarów obrabianego elementu poprzez ograniczanie jego nadmiernego nagrzewania. Dodatkowo ułatwiają usuwanie wiórów ze strefy skrawania. Płyny obróbkowe zapewniają jednocześnie smarowanie i chłodzenie w obszarze kontaktu narzędzie–wióry–przedmiot obrabiany, ograniczając zjawiska niekorzystne, takie jak narastanie krawędzi czy korozja materiału. Przy prawidłowej aplikacji umożliwiają również zwiększenie parametrów cięcia, takich jak prędkość skrawania i posuw. Zdolność chłodzenia cieczy zależy przede wszystkim od rodzaju cieczy bazowej oraz objętości podawanego chłodziwa, natomiast skuteczność smarowania determinuje skład chemiczny środka oraz sposób jego aplikacji. W strefie skrawania powstają znaczne ilości ciepła, generowane głównie przez tarcie oraz odkształcenia plastyczne materiału. Podwyższona temperatura prowadzi do przyspieszonego zużycia ostrza i pogorszenia jakości obróbki. Dlatego stosuje się ciecze chłodząco-smarujące, których zadaniem jest odprowadzanie ciepła i redukcja tarcia, co pozwala ograniczyć negatywne skutki termiczne procesu.

Najczęściej stosowanymi CCS są czyste oleje lub płyny na bazie wody [16,34,35]. Płyny na bazie wody obejmują oleje emulgujące z wodą, płyny półsyntetyczne i płyny syntetyczne. Natomiast oleje obróbkowe to oleje mineralne, roślinne lub syntetyczne, stosowane bez rozcieńczania z wodą [87,88]. Są one bardziej skuteczne jako środki smarne, w porównaniu do chłodziw w postaci wodnych emulsji [16]. Ze względu na ograniczone możliwości chłodzenia, nie są one stosowane w obróbce z dużą prędkością, a ograniczają się do operacji o stosunkowo niskiej prędkości, takich jak: przeciąganie, gwintowanie, frezowanie kół zębatych i wiercenie. Płyny na bazie wody to rozcieńczone emulsje lub roztwory olejów w wodzie, które zapewniają mniejsze smarowanie, ale lepsze chłodzenie i zdolność do usuwania wiórów, niż czyste oleje [1]. Stężenie emulsji wynosi zwykle od 5 % do 20 %, przy czym niższe stężenia (mniej niż 10 %) są najczęściej stosowane w uniwersalnej obróbce skrawaniem. Wodorozcieńczalne CCS są szeroko stosowane w operacjach z większą prędkością i dużych systemach recyrkulacyjnych, gdzie ich skuteczność w dużym stopniu zależy od metody ich dostarczania do strefy skrawania [9,16,67,76].

Obecnie dominującą rolę w tworzeniu CCS odgrywa nanotechnologia. Nowoczesne CCS to nanopłyny, które w swoim składzie zawierają nanomateriały [89]. Opublikowane

badania wskazują, że nanopłyny są szczególnie skuteczne w szlifowaniu i wierceniu małych otworów [10,11,14,17,18,20,65,90,91], a uzyskiwane są przez zawieszenie nanocząstek w zakresie 1-100 nm w płynach do obróbki na bazie wody lub oleju. Dla wydajności nanopłynu ważne są stabilne zawiesiny nanocząstek. Istotnym parametrem jest przewodnictwo cieplne nanopłynów. Dodanie niewielkiej ilości nanocząstek zwiększa przewodność cieplną płynu [23], ponieważ szybkość przenoszenia ciepła przez stałe nanocząstki jest znacznie wyższa, w porównaniu do samego płynu bazowego. Nanopłyny z niewielką ilością nanocząstek mają znacznie lepsze przewodnictwo cieplne (50 do 100 %) niż czyste płyny bazowe [26]. Właściwości nanopłynów są określane przez charakterystykę nanocząstek. Przykładowo, nanorurki węglowe i Al_2O_3 są używane ze względu na ich właściwości cieplne, podczas gdy inne, takie jak grafit i hBN, są lepsze w poprawie smerności płynu obróbkowego [4,14,48,49]. Grafit jest uznawany za jeden z najlepszych w zastosowaniu do płynów do obróbki metali, ponieważ zapewnia zarówno chłodzenie, jak i smarowanie, jednak nanorurki węglowe i grafit trudno rozpraszają się w płynach na bazie wody, w porównaniu z olejami i wymagają specjalnych technik zawieszania w celu utworzenia stabilnej dyspersji [14,71,73]. Ponadto, w literaturze [72,73,92] wyniki badań wykazały, że nanocząstki o strukturze płatkowej, jak MoS_2 czy WS_2 , charakteryzują się bardziej skutecznym i znacznie silniejszym działaniem smarującym.

Analiza istniejących danych na temat stosowania CCS zawierających, jako dodatki, nanomateriały metali, wskazuje na znaczny postęp w rozwiązywaniu problemów dotyczących wykorzystywania nanopłynów. Pokazuje również, że jest to aktywne pole do badań, gdzie głównym trendem jest rozwój wielofunkcyjnych dodatków do CCS o doskonałych właściwościach przeciwwuzyrciowych i przeciwutleniających, zmniejszających tarcie, a także działających w warunkach ekstremalnych ciśnień. Wyjaśnienie mechanizmów działania w tribologicznym systemie zastosowanych nanomateriałów, pod względem ich unikalnych właściwości w różnych rodzajach CCS, stanowi oryginalne podejście do problemu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5. Cel i zakres pracy

Wychodząc naprzeciw obecnym wymaganiom technologicznym na podstawie analizy stanu wiedzy dotyczącej nanomateriałów, cieczy chłodząco-smarujących oraz procesów obróbki skrawaniem metali, został wytoczony cel i została sformułowana teza pracy. Cel pracy:

Celem pracy było wytworzenie układu płyn obróbkowy – nanocząstki o ulepszonych właściwościach tribologicznych, który spowoduje zmniejszenie tarcia i zużycia, a zarazem pozwoli na uzyskanie wyższych prędkości skrawania, a także przyczyni się do przedłużenia żywotności narzędzi skrawających.

Teza pracy:

Istnieje możliwość zmniejszenia zużycia w systemie tribomechanicznym, poprzez włączenie nanocząstek oraz wzmocnienie ich działania za pomocą odpowiednio dobranej cieczy chłodząco-smarującej.

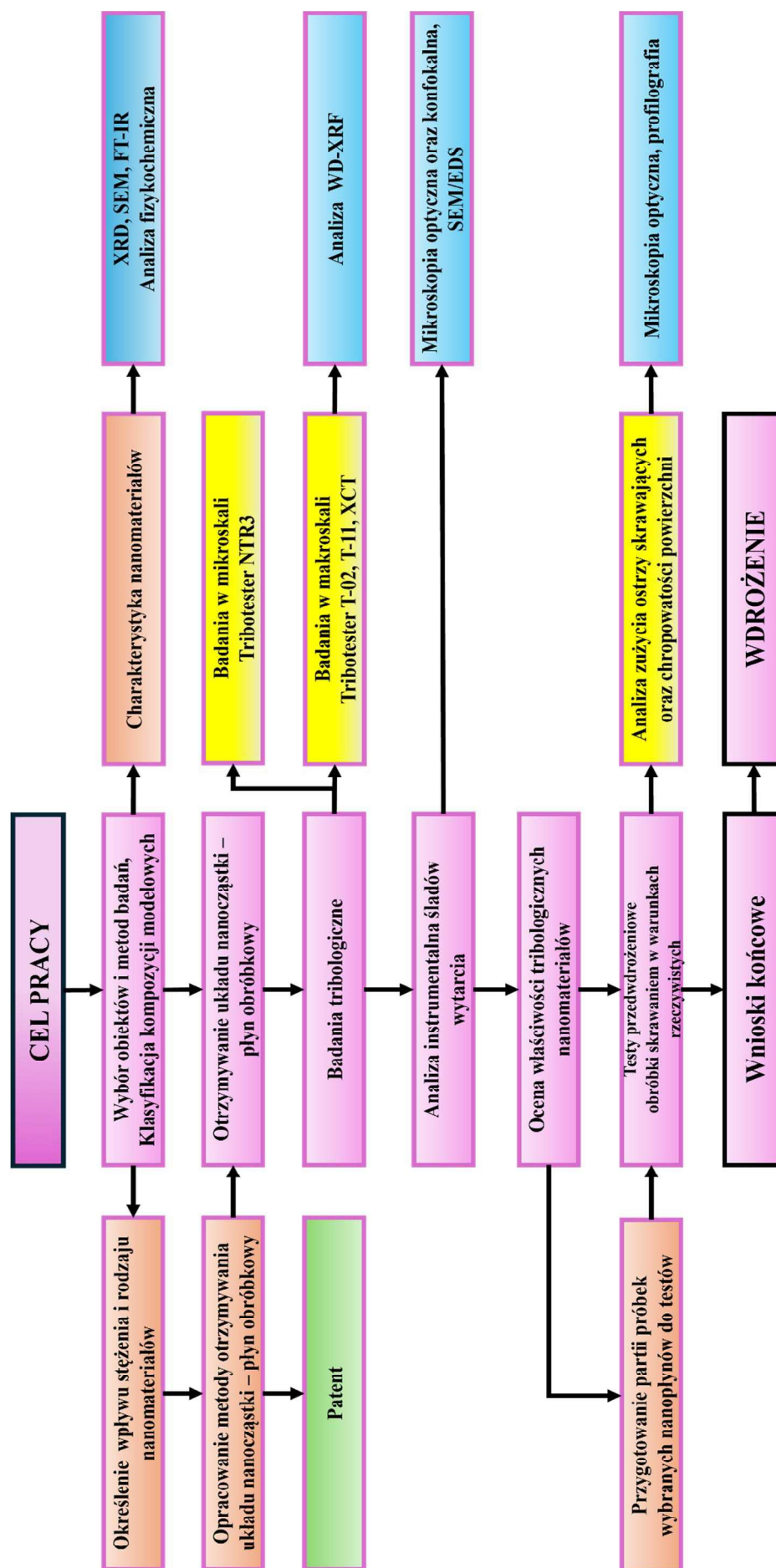
Weryfikacja postawionej tezy wymagała przeprowadzenia prac badawczych, których plan przedstawiono na schemacie na rysunku 19.

Zakres pracy obejmował:

- przeprowadzenie charakterystyki nanomateriałów;
- opracowanie metody otrzymywania stabilnego układu „płyn obróbkowy-nanocząstki”;
- przeprowadzenie badań tribologicznych, w celu oceny działania przeciwtarciowego i przeciwsuzytywnego wybranych płynów zawierających związki nanocząstek;
- ocenę właściwości tribologicznych nanomateriałów i wytypowanie najbardziej efektywnych, pod względem przyszłego zastosowania w otrzymanych płynach;
- przeprowadzenie testów przedwdrożeńowych przygotowanych próbek produkcyjnych, polegające na intensywnych seriach obróbki skrawaniem metalu w rzeczywistych warunkach;
- umożliwienie wdrożenia „nanopłynu” wykorzystywanego w przemyśle podczas operacji obróbki skrawaniem metali.

Ze względu na interdyscyplinarny charakter pracy, badania realizowano zarówno na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, a także wykorzystując laboratoria:

- FUCHS OIL CORPORATION (PL) Sp. z o.o. z siedzibą w Gliwicach;
- Krakowski Instytut Technologiczny – Sieć Badawcza Łukasiewicz w Krakowie;
- Politechnika Świętokrzyska w Kielcach.



Rys. 19. Schemat realizacji planu pracy.

W pierwszym etapie dokonano wyboru obiektów badań. Kierując się ich licznymi zaletami oraz mając na uwadze bezpieczeństwo stosowania, właściwości fizykochemiczne i koszty zakupu, wytypowano sześć rodzajów nanocząstek, które stały się podstawowym przedmiotem analiz.

Następnie przystąpiono do charakterystyki nanomateriałów z wykorzystaniem szeregu technik badawczych. Pomiary dyfraktometryczne XRD posłużyły do analizy fazowej i umożliwiły określenie struktury krystalicznej proszków o różnym stopniu dyspersji. Identyfikację składu chemicznego przeprowadzono metodą spektrofotometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Do określenia wymiarów oraz morfologii badanych nanocząstek zastosowano technikę skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

W kolejnym etapie, poprzez odpowiedni dobór komponentów olejowych oraz opracowanie formułacji i technologii zapewniającej stabilność układu „płyn obróbkowy – nanocząstki”, określano wpływ stężenia oraz rodzaju nanomateriałów na właściwości fizykochemiczne otrzymanych cieczy. Wyniki tych prac stanowią podstawę opracowanego zgłoszenia patentowego, istotnego z punktu widzenia transferu technologii i możliwości wdrożenia rozwiązania do zastosowań przemysłowych.

W dalszej części badań przeanalizowano właściwości fizykochemiczne cieczy obróbkowych zawierających dodatki nanocząstek. Właściwości tribologiczne przeprowadzono w mikro- i w makroskali. Badania wykonano z udziałem stalowych par trących. W badaniach w makroskali wykorzystywany był nanotribometr, pracujący w miliniutonowskim zakresie sił. Natomiast tribologiczne badania modelowe w makroskali zostały przeprowadzone z wykorzystaniem: aparatu typu czterokulowiec T-02, tribotester T-11, pracujący w skojarzeniu par tarcowych kula – tarcza oraz tribotester XCT pracujący w skojarzeniu rolka – klocek. Ponadto, przebieg zmian składu badanych płynów podczas badań prowadzonych na aparacie typu czterokulowiec (T-02) monitorowano za pomocą techniki spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją falową (WD-XRF – ang. *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*).

Przeprowadzono również badania przedwdrozeniowe w rzeczywistych warunkach toczenia wzdłużnego na tokarce uniwersalnej TUR 50, których celem było porównanie wpływu CCS na właściwości skrawne ostrzy i skrawalność materiału, a w szczególności ich wpływu na trwałość ostrzy i chropowatość powierzchni przy toczeniu normalizowanej stali C45. Po testach tribologicznych i toczeniu zbadano zmiany fizykochemiczne warstw powierzchniowych, gdzie sprawdzano charakter zużycia i jego wielkość na powierzchni przyłożenia.

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano wnioski końcowe.

6. Obiekty badań i metody ich otrzymywania

6.1. Nanomateriały stosowane w badaniach

W literaturze można znaleźć liczną grupę materiałów, które dobrze sprawdzają się jako dodatki poprawiające właściwości smarne. Jednak nie wszystkie zostały szczegółowo przebadane pod kątem ich potencjalnego zastosowania w tym obszarze. Nanomateriały, których unikalne właściwości są już rozpoznane i opisane, mogą stanowić wartościowe dodatki smarne. Należy jednak podkreślić, że wiele z nich posiada również ograniczenia, które wymuszają poszukiwanie alternatywnych rozwiązań.

Z tego względu w procesie oceny możliwości zastosowania nanomateriałów szczególną uwagę zwraca się na takie parametry, jak: stabilność chemiczna, zakres temperatury pracy, niski współczynnik tarcia, przewodnictwo cieplne, odporność na zużywanie, dostępność materiału, jego bezpieczeństwo dla środowiska i zdrowia człowieka oraz korzystna cena.

W niniejszej pracy dokonano przeglądu literatury, obejmującego analizę nanomateriałów pod kątem bezpieczeństwa ich przyszłego zastosowania, zróżnicowanych właściwości fizykochemicznych i tribologicznych, pozwalających oddziaływać na strefę tarcia poprzez odmienne mechanizmy, a także kosztów ich pozyskania. Takie podejście pozwoliło na racjonalny i świadomy wybór nanododatków o największym potencjale aplikacyjnym.

W wyniku powyższej klasyfikacji wytypowano do badań następujące nanomateriały:

- srebro – Ag;
- tlenek bizmutu (III) - Bi_2O_3 ;
- siarczek bizmutu (III) - Bi_2S_3 ;
- tlenek miedzi (II) - CuO ;
- tlenek tytanu (IV) - TiO_2 ;
- siarczek wolframu (IV) - WS_2 .

Punktem odniesienia w panelu badawczym uczyniono nanocząstki srebra (Ag), które wyróżniają się bardzo wysoką przewodnością cieplną ($\sim 429 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) oraz dobrą przewodnością elektryczną. Dzięki temu ciepło w strefie tarcia jest szybko odprowadzane, co stabilizuje warstwa smarna przy zmiennych obciążeniach i prędkościach. Srebro charakteryzuje się ponadto niską twardością ($\sim 2,4$ w skali Mohsa), minimalizując ryzyko dodatkowego ścierania, a jego wysoka gęstość ($10,49 \text{ g}/\text{cm}^3$) sprzyja skutecznemu przenoszeniu energii w mikroobszarze kontaktu. Mechanizm działania nanocząstek Ag obejmuje stabilizację warstwy granicznej i poprawę przewodności cieplnej, prowadząc do obniżenia tarcia i intensywności zużycia. Należy jednak podkreślić, że jest to najdroższy dodatek w zestawieniu

i pełni również funkcję materiału wzorcowego w metodach charakteryzacji nanocząstek [93–98].

Drugim z omawianych materiałów jest tlenek bizmutu(III) (Bi_2O_3), wytypowany ze względu na przydatność w systemie tarcia granicznego, gdzie kluczowe jest tworzenie trwałej warstwy ochronnej, ograniczającej adhezję i mikrozgrzewanie. Stabilność chemiczna i termiczna ($T_{\text{topnienia}} \sim 825^\circ\text{C}$, $T_{\text{wrzenia}} \sim 1890^\circ\text{C}$) sprawia, że nanocząstki Bi_2O_3 zachowują swoje właściwości również w podwyższonej temperaturze strefy tarcia. Mimo stosunkowo wysokiej twardości (4,5–5 Mohsa) i gęstości $8,93\text{ g/cm}^3$, materiał charakteryzuje się niską przewodnością cieplną ($1\text{--}1,3\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$). Jego działanie opiera się więc głównie na tworzeniu warstwy pasywnej i stabilizacji warstwy granicznej poprzez powstawanie tribochemicznej powłoki ochronnej, która ogranicza kontakt metalu z metalem oraz udział tarcia adhezyjnego. Efektem jest niższy współczynnik tarcia, zmniejszona podatność na zatarcia oraz stabilniejszy przebieg zużycia. Nanomateriał Bi_2O_3 cechuje umiarkowana cena i dobra dostępność [99–104].

Kolejnym materiałem jest siarczek bizmutu(III) (Bi_2S_3), reprezentujący grupę siarczków o niskotarciowym charakterze. Jest szczególnie skuteczny przy niskich prędkościach i wysokich naciskach, gdzie stabilizacja kontaktu oraz obniżenie tarcia są kluczowe. Nanostruktury Bi_2S_3 wyróżniają się niską twardością (ok. 2 Mohsa), gęstością $7,7\text{ g/cm}^3$ i niewielką przewodnością cieplną ($0,48\text{--}0,73\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$). Jego działanie polega przede wszystkim na tworzeniu warstw ślizgowych oraz produktów reakcji o niskim współczynniku tarcia, które znacząco ograniczają udział tarcia adhezyjnego i opóźniają inicjację procesów zużycia. Materiał jest dostępny w niskiej cenie, a jednocześnie efektywny o ile zachowana jest dobra stabilność dyspersji [101,102,105–109].

W badaniach uwzględniono również tlenek miedzi(II) (CuO), dobrany z myślą o poprawie kontroli ciepła w strefie tarcia oraz o modyfikacji chemicznej powierzchni poprzez mechanizmy tribochemiczne. Nanocząstki CuO charakteryzują gęstość $6,32\text{ g/cm}^3$, twardość 3,5–4 Mohsa i wysoka temperatura topnienia ($\sim 1336^\circ\text{C}$). Mimo bardzo niskiej przewodności cieplnej ($\sim 0,155\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$), materiał ten znany jest ze zdolności do stabilizacji warstwy smarnej oraz zmniejszania zużycia ściernego dzięki tworzeniu ochronnych warstw tribochemicznych i lokalnej przewodności ciepła w obszarze styku. Korzyści obejmują redukcję zużycia oraz tarcia, przy jednocześnie niskim koszcie oraz dobrej dostępności CuO . Wymagana jest jednak kontrola parametru pH układu emulsji oraz aglomeracji nanocząstek [110–115].

Nanomateriały tlenku tytanu(IV) (TiO_2) włączono do analiz z uwagi na ich chemiczną obojętność, wysoką odporność termiczną i najwyższą spośród analizowanych nanomateriałów twardość (5,5–6,5 Mohsa). Dzięki temu nanocząstki TiO_2 mogą pełnić rolę tocznego

„mikrołożyska”, wypełniającego mikronierówności i ograniczającego kontakt szczyt–szczyt chropowatości powierzchni. Materiał cechuje gęstość $4,26 \text{ g/cm}^3$ oraz przewodność cieplna około $7,4 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. Skuteczność nanocząstek TiO_2 zależy jednak od ich morfologii oraz jakości dyspersji, ponieważ aglomeracja ogranicza możliwości wygładzania powierzchni. Mechanizm działania obejmuje mechaniczne wygładzanie oraz stabilizację warstwy w warunkach zmiennych obciążeń i prędkości. Nanocząstki TiO_2 są przy tym jednymi z najbardziej ekonomicznych i szeroko dostępnych dodatków nanomateriałów [116–121].

Ostatnim z wytypowanych nanomateriałów jest siarczek wolframu(IV) (WS_2), klasyczny materiał warstwowy o strukturze heksagonalnej. Cechuje się bardzo niską twardością ($0,5\text{--}0,75$ Mohsa), co umożliwia łatwy poślizg międzywarstwowy i wyjątkowo niski współczynnik tarcia. Dzięki wysokiej przewodności cieplnej ($\sim 165 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$), nanostruktury WS_2 sprawdzają się szczególnie dobrze w warunkach dużych obciążeń oraz ograniczonego dopływu chłodziwa. Jego gęstość (ok. $7,5 \text{ g/cm}^3$) sprzyja równomiernemu rozkładowi energii w strefie kontaktu. Mechanizm działania łączy efekt poślizgu warstwowego z stabilizacją warstwy granicznej, co pozwala znacząco zmniejszyć tarcie i zużycie. Nanomateriał WS_2 jest droższy niż typowe tlenki, lecz jego efektywność uzasadnia zastosowanie w aplikacjach wymagających wysokich obciążeń [122–127].

W przypadku wszystkich opisanych nanomateriałów bezpieczne stosowanie wymaga zapewnienia stabilnej dyspersji oraz przestrzegania standardowych zasad bezpieczeństwa obowiązujących przy pracy z drobnodyspersyjnymi proszkami nieorganicznymi. Obejmuje to kontrolę zapylenia, stosowanie odpowiednich środków ochrony indywidualnej oraz właściwą gospodarkę odpadową.

Wytypowane nanocząstki zostały zakupione w postaci proszków i pochodzą od jednego producenta MERCK Life Science Sp. z o.o. W tabeli 2 zestawiono istotne parametry dla wytypowanych w badaniu nanomateriałów.

Tabela 2. Charakterystyka nanocząstek.

Parametr	Jednostki	Srebro	Tlenek bizmutu(III)	Siarczek bizmutu(III)	Tlenek miedzi(II)	Tlenek tytanu(IV)	Siarczek wolframu(IV)
Symbol	–	Ag	Bi_2O_3	Bi_2S_3	CuO	TiO_2	WS_2
Gęstość	g/cm^3	10,49	8,93	7,7	6,32	4,26	7,5
Masa cząsteczkowa	g/mol	107,87	465,96	514,14	79,55	79,87	247,97
Postać	–	proszek	proszek	proszek	proszek	proszek	proszek
Wygląd	–	ciemno szary	jasno żółty	ciemno zielony	czarny	biały	ciemno szary
Struktura krystalograficzna	–	układ regularny	układ jednoskośny	układ rombowy	układ jednoskośny	układ tetragonalny	układ heksagonalny
Przewodność cieplna	$\text{W/(m}\cdot\text{K)}$	429	$1\div 1,3$	$0,48\div 0,73$	0,1552	7,40	165
Twardość w skali Mohsa	–	2,4	$4,5\div 5$	2	$3,5\div 4$	$5,5\div 6,5$	$0,5\div 0,75$
Temperatura topnienia	$^{\circ}\text{C}$	960	825	850	1336	350	1250
Temperatura wrzenia	$^{\circ}\text{C}$	2212	1890	–	2000	2 500 – 3 000	1260
Rozpuszczalność w wodzie	g/l	nierozpuszczalny	0,1	nierozpuszczalny	0,0001	0,001	0,018
Zastosowanie	–	metal szlachetny, produkcja biżuterii, naczyń i sztućców, przemysł (elektroniczny, farmaceutyczny, fotowoltaiczny)	dodatek do produkcji surowych szkieł do specjalnych soczewek, przewodów z włókna szklanego, używany do pamięci optycznej/holograficznej, przemysł (elektroniczny, farmaceutyczny)	ogniwa słoneczne, układy fotodiod i spektroskopii w podczerwieni, dodatek do stali automatowej, przemysł (elektroniczny, metalurgiczny)	surowiec do produkcji pigmentów w ceramice, szklarstwie i tworzywach sztucznych, surowiec do produkcji sztucznych ogni i klocków hamulcowych	przemysł kosmetyczny, kolory i pigmenty, produkcja glazury, przemysł optyczny, fotowoltaiczny, elektronika	przemysł motoryzacyjny: powłoki ochronne silników i przekładni, dodatek do olejów i smarów
Odwołania	–	[93–98]	[99–104]	[101,102,105–109]	[110–115]	[116–121]	[122–127]

6.2. Ciecze obróbkowe stosowane w badaniach

Na podstawie praktycznych doświadczeń w trakcie pracy w przedsiębiorstwie FUCHS OIL CORPORATION (PL) Sp. z o.o., a także zmieniających się przepisów regulujących stosowanie substancji i mieszanin chemicznych jak REACH oraz CLP, pod uwagę wzięto dwie grupy cieczy chłodząco smarujących, a mianowicie:

- na bazie oleju nieemulgującego w wodzie,
- oraz emulgujące w wodzie.

Ciecze chłodząco-smarujące na bazie oleju nieemulgującego w wodzie

Dokonano przeglądu stosowanych olejów bazowych do produkcji środków chłodząco-smarujących (CCS). Stwierdzono, że ze względu na koszty uzyskania i uniwersalność największe zastosowanie ma olej mineralny pochodzenia naftowego.

Z grupy olejów mineralnych baz olejowych wytypowano czysty olej SN-70 (SN), który jest olejem podstawowym, powszechnie stosowanym między innymi do produkcji olejów przemysłowych do obróbki skrawaniem.

Ponadto, w celu umożliwienia porównania tej grupy nieemulgujących CCS z wodą, wytypowano olej obróbczy sporządzony na bazie mineralnego oleju SN-70, wzbogacony dodatkami uszlachetniającymi (HFN). Poniżej przedstawiono skład oleju HFN wraz z procentowym udziałem poszczególnych komponentów dla tego typu CCS:

1. środek zwiększający oleistość – trójglicerydy, estry kwasów tłuszczowych – ok. 20 %,
2. emulgator – estry fosforanowe – od 5 do 10 %,
3. środek stosowany przy ekstremalnych ciśnieniach – polisiarczek di-*t*-dodecyłu – od 3 do 5%,
4. olej mineralny SN-70 – jako uzupełnienie do 100 %.

Ciecze chłodząco-smarujące na bazie olejów emulgujących z wodą

W pracy zastosowano trzy rodzaje CCS na bazie emulgujących z wodą olejów typu:

- mineralnego;

Poniżej przedstawiono skład koncentratu (K1) z udziałem procentowym dla tego typu CCS:

1. olej – mineralny – ok. 50 %,
2. emulgator – sulfonowane węglowodory i kwasy tłuszczowe – ok. 10 %,
3. stabilizator pH – monoetyloamina i trietyloamina – od 7 do 12 %,
4. środek stosowany przy ekstremalnych ciśnieniach – polisiarczki alkilowe – od 5 do 8 %,
5. dodatkowy emulgator – estry fosforanowe – od 3 do 6 %,
6. środek zwilżający – polietoksyloowane alkohole tłuszczowe – ok. 5 %,
7. środek sprzęgający – glikol heksylenowy – ok. 2 %,
8. woda – ilość uzależniona od stopnia rozcieńczenia.

Następnie gotowy wyrób – koncentrat K1 rozcieńczony w wodzie skutkuje wytworzeniem emulsji mineralnej (E1).

- półsyntetycznego;

Poniżej przedstawiono skład koncentratu (K2) z udziałem procentowym dla tego typu CCS:

1. główny emulgator – sulfonowane węglowodory i kwasy tłuszczowe – ok. 20 %,
2. dodatkowy emulgator – estry fosforanowe – od 3 do 6 %,
3. olej – mineralny – ok. 25 %,
4. środek zwiększający smarność – estry kwasów tłuszczowych – ok. 10 %,
5. stabilizator pH – monoetyloamina i trietyloamina – od 13 do 15 %,
6. środek stosowany przy ekstremalnych ciśnieniach – polisiarczki alkilowe – od 5 do 8 %,
7. środek zwilżający – polietoksyloowane alkohole tłuszczowe – ok. 5 %,
8. środek sprzęgający – glikol heksylenowy – 2 %,

9. woda – ilość uzależniona od stopnia rozcieńczenia.

Następnie gotowy wyrób – koncentrat K2 rozcieńczony w wodzie skutkuje wytworzeniem emulsji półsyntetycznej (E2).

- syntetycznego;

Poniżej przedstawiono skład koncentratu (K3) z udziałem procentowym dla tego typu CCS:

1. 2-aminoetanol oraz środek dyspergujący – polietoksyłowane glikole – ok. 25 %,
2. środek przeciw korozji – kwas heptanowy i boran amonu – 20 %,
3. środek stosowany przy ekstremalnych ciśnieniach – polisiarczki alkilowe – 10 %,
4. emulgator – estry fosforanowe – od 3 do 6 %,
5. stabilizator pH – monoetyloamina i trietyloamina – 3 %,
6. fungicyd – kwas undekanowy – 1 %,
7. środek biobójczy – 3,3'-metylenobis(5-metylooksazolidyna) – ok. 0,5 %,
8. woda – ilość uzależniona od stopnia rozcieńczenia.

Następnie gotowy wyrób – koncentrat K3 rozcieńczony w wodzie skutkuje wytworzeniem emulsji półsyntetycznej (E3).

W tabeli 3 zestawiono istotne parametry dla wytypowanych w badaniu cieczy chłodząco-smarujących stanowiących bazę dla otrzymywania nanopłynów a jednocześnie układ odniesienia w badaniach.

Tabela 3. Charakterystyka olejów bazowych wykorzystanych do otrzymywania nanopłynów.

Parametr	Jedn.	Ciecze chłodząco-smarujące							
		SN	HFN	K1	E1	K2	E2	K3	E3
Wygląd	–	jasno-żółty	żółty	bursztynowy	mleczny	jasno-żółty	jasno-żółty opalizujący	jasno-żółty	przezroczysty
Gęstość	g/cm ³	0,8568 w 15°C	0,8573 w 15°C	0,8870 w 15°C	0,9876 w 15°C	1,0441 w 15°C	0,9993 w 15°C	1,0473 w 15°C	1,004 w 15°C
Lepkość kinematyczna	mm ² /s	13,63 w 40°C	15,05 w 40°C	34,20 w 40°C	1,441 w 20°C	51,42 w 40°C	1,108 w 20°C	10,08 w 40°C	1,176 w 20°C
Napięcie powierzch.	mN/m	32,25	30,97	-	47,7	-	42,2	-	35,1
Rodzaj oleju	–	mineralny	mineralny/ estrowy	mineralny	mineralny	mineralny / estrowy	mineralny / estrowy	estrowy	estrowy
Zawartość oleju	%	100	65/20	50	5	25/10	3,5	25	2,5
Zawartość wody	%	0	0	20	ok. 90	45	ok. 90	60	ok. 90
Stężenie	%	100	100	100	10	100	10	100	10
Odczyn pH	-	-	-	-	9,305	-	9,439	-	9,494
Przewodność elektr.	mS/cm	-	-	-	0,951	-	3,075	-	4,660

6.3. Materiały stosowane w badaniach

W badaniach tribologicznych materiałem dla analizowanych węzłów tarcia z udziałem zarówno kul o średnicy 2,00; 6,35 i 12,7 mm, a także stosowana rolka ($\varnothing = 25$ mm) i kłosek ($\varnothing=18$ mm) była powszechnie stosowana stal 100Cr6 o twardości 62-65 HRC. Gatunek stali charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością na zużycie i zmęczenie oraz dużą stabilnością sprężystości i mikrostruktury w ekstremalnych temperaturach. Natomiast w przypadku tarczy wykorzystano stal C45. Jest to stal niestopowa, do ulepszania cieplnego, trudno spawalna, łatwa w obróbce. Stal C45 stosowana jest na średnio obciążone elementy maszyn i urządzeń. Wyroby z tego materiału mogą być hartowane powierzchniowo, uzyskując twardość ok. 50 ÷ 65 HRC. Składy stali przedstawiono w tabeli nr 4.

Tabela 4. Skład chemiczny stali 100Cr6 oraz C45.

Symbol pierwiastka	Skład, %	
	100Cr6	C45
Fe	96,50 – 97,32	97,00
C	0,93 – 1,05	0,42 – 0,50
Mn	0,25 – 0,45	0,50 – 0,80
Si	0,15 – 0,35	0,10 – 0,40
P	< 0,02	<0,04
S	< 0,03	<0,04
Cr	1,35 – 1,60	<0,30
Cu	< 0,30	<0,30

Ponadto w badaniach przedwdrozeniowych toczono stal konstrukcyjną węglową gatunku C45 wg PN-EN 10083-8:2008, w stanie normalizowanym, w postaci wałków o średnicy wyjściowej ok. $\varnothing 180$ mm i długości ok. 600 mm oraz twardości 172 - 182 HB.

Narzędzie skrawające typu SNUN 120408 o promieniu zaokrąglenia krawędzi skrawającej $r=0,8$ mm było wykonane z węgla spiekane gatunku SM25T (tabela 5), które cechuje wyjątkowo wysoka twardość (około 1603 HV), odporność na zużycie i doskonała wytrzymałość.

Tabela 5. Skład chemiczny węglików spiekanych SM25T.

Pierwiastek	Udział, %
WC	69,5
TiC + TaC + NbC	21
Co	9,5

6.4. Otrzymywanie nanopłynów stosowanych w badaniach

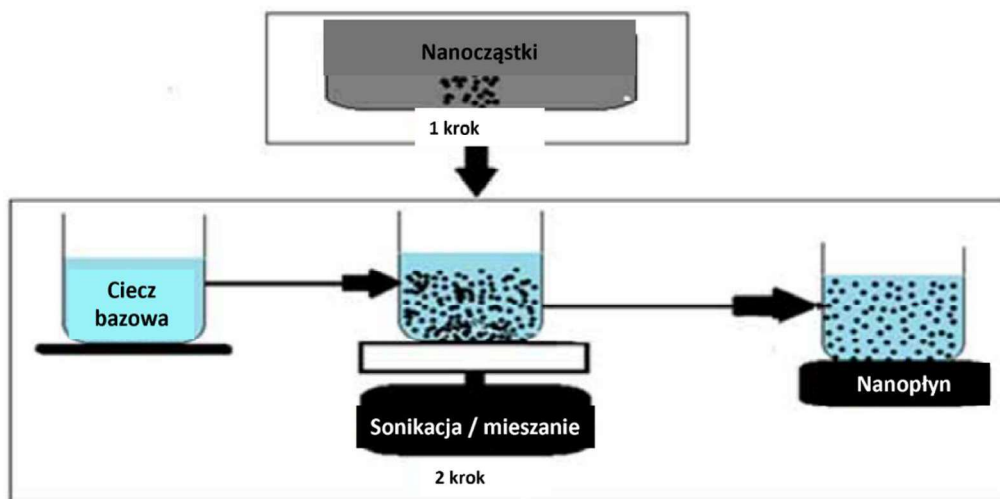
Nanopłyny są wytwarzane przy zastosowaniu zarówno metod fizycznych, jak i chemicznych, które stanowią podstawowe podejścia wykorzystywane w procesie ich syntezy [128]. W praktyce istotnym etapem przygotowania stabilnych zawiesin jest prawidłowy dobór metody stabilizacji dla konkretnego układu „ciecz bazowa–nanocząstki”, ponieważ bezpośrednio wpływa ona na właściwości fizykochemiczne gotowego nanopłynu.

Jednym z procesów powszechnie wykorzystywanych w przygotowaniu nanopłynów jest sonikacja ultradźwiękowa [129], której skuteczność wynika z występowania kawitacji — pulsujących pęcherzyków gazu generujących lokalne mikrostrumienie odpowiedzialne za rozbijanie aglomeratów i poprawę dyspersji cząstek w cieczy [129-132]. Sonikacja pełni zatem funkcję wstępnej stabilizacji układu poprzez redukcję rozmiaru skupisk nanocząstek [129-132].

Właściwą stabilność nanopłynu osiąga się jednak dopiero poprzez dobór odpowiedniej metody chemicznej. Najczęściej ze stosowanych podejść jest stabilizacja elektrostatyczna, polegająca na zwiększeniu bezwzględnej wartości potencjału zeta poprzez regulację pH zawiesiny, dzięki czemu układ oddala się od punktu izoelektrycznego [133]. Kolejnym szeroko wykorzystywanym rozwiązaniem jest stabilizacja steryczna, uzyskiwana poprzez dodanie odpowiedniego surfaktantu [133]. Środki powierzchniowo czynne zmniejszają napięcie powierzchniowe cieczy, natomiast makrocząsteczki adsorbujące się na powierzchni nanocząstek tworzą fizyczną barierę, która zapobiega ich zbliżaniu się i agregacji. Następną metodą poprawy stabilności nanopłynów jest modyfikacja powierzchni nanocząstek, polegająca na wprowadzaniu specyficznych grup funkcyjnych zwiększających ich kompatybilność z cieczą bazową oraz trwałość koloidalną układu [133].

Nanopłyny na bazie oleju nieemulgującego z wodą

Nanopłyny sporządzono z wykorzystaniem sonikacji ultradźwiękowej, a następnie homogenizacji mechanicznej (rys. 20). W pierwszym etapie dyspersję nanocząstek w układzie z olejem nieemulgującym z wodą poddawano sonikacji w komorze ultradźwiękowej SONIC 3 (20 kHz, 150 W, zakres temperatury 20–80 °C). Proces obejmował dwa mechanizmy: (1) mechaniczne rozdzielanie aglomeratów na skutek działania fal ultradźwiękowych oraz (2) kawitację ultradźwiękową, której implozja pęcherzyków gazowych generowała mikrostrumienie odpowiedzialne za intensywne mieszanie i homogenizację zawiesiny.



Rys. 20. Schemat otrzymywania nanopłynu na bazie oleju nieemulgującego z wodą.

Sonikację prowadzono przez 30 minut, co zapewniało jednorodny rozkład nanocząstek w olejach bazowych o zróżnicowanej lepkości, włączonych do badań w celu oceny ich wpływu na stabilność otrzymanych nanopłynów. W drugim etapie zawiesinę poddano homogenizacji mechanicznej przez 30 min przy użyciu mieszadła magnetycznego pracującego z prędkością 200 obr/min, co umożliwiło wyrównanie dyspersji nanocząstek w całej objętości i stabilizację układu po procesie sonikacji. Po zakończeniu homogenizacji nanopłyny pozostawiano do schłodzenia do temperatury otoczenia.

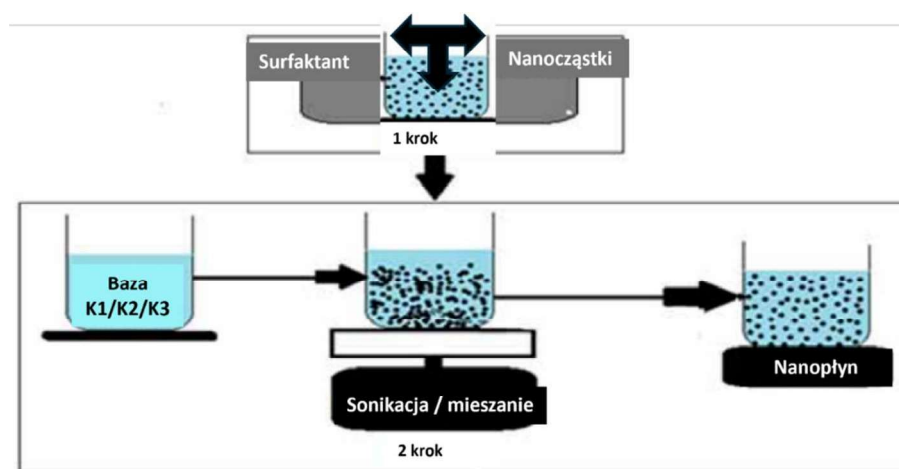
Po sporządzeniu zawiesin przeprowadzono test stabilności oparty na obserwacji sedymentacji oraz skłonności nanocząstek do tworzenia aglomeratów. Wyniki zestawiono w Tabeli 6. Stwierdzono, że nanopłyny sporządzone na bazie olejów o niskiej lepkości (EX-sol, HFN 5, HFN 10) wykazywały brak stabilności, objawiający się szybkim opadaniem cząstek i wytrącaniem agregatów. Stabilne zawiesiny uzyskano dopiero w przypadku olejów o lepkości kinematycznej przekraczającej 12 mm²/s (w 40 °C) — SN 70 i HFN 16 — dla których nie zaobserwowano sedymentacji.

Tabela 6. Zestawienie wyników stabilności nanopłynów sporządzonych na bazie olejów nieemulgujących z wodą.

Parametr	Baza olejowa				
	baza EX-sol	HFN 5	HFN 10	baza SN 70	HFN 16
Wygląd	bezbarwny	jasno żółty	jasno żółty	jasno żółty	jasno żółty
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	2,4	4,8	10,8	13,6	15,0
Gęstość w 15°C, g/cm ³	0,8204	0,8341	0,8415	0,8568	0,8573
Stabilność	negatywny	negatywny	negatywny	pozytywny	pozytywny

Nanopłyyny na bazie olejów emulgujących z wodą (mineralny, półsyntetyczny i syntetyczny)

W przypadku otrzymywania nanopłynów na bazie olejów emulgujących z wodą, w pierwszym etapie (1 krok) wykorzystano metodę stabilizacji sterycznej uzyskując układ „surfaktant - nanomateriał” poprzez dodanie odpowiedniego środka powierzchniowo-czynnego. Drugim etapem (2 krok) było wykorzystanie fal ultradźwiękowych w celu wymieszania układu „surfaktant-nanomateriał” z odpowiednią bazą oleju emulgującego z wodą. Przypadek ten stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego. Na schemacie rys. 21 przedstawiono metodę otrzymywania.



Rys. 21. Schemat otrzymywania nanopłynów na bazie oleju emulgującego z wodą.

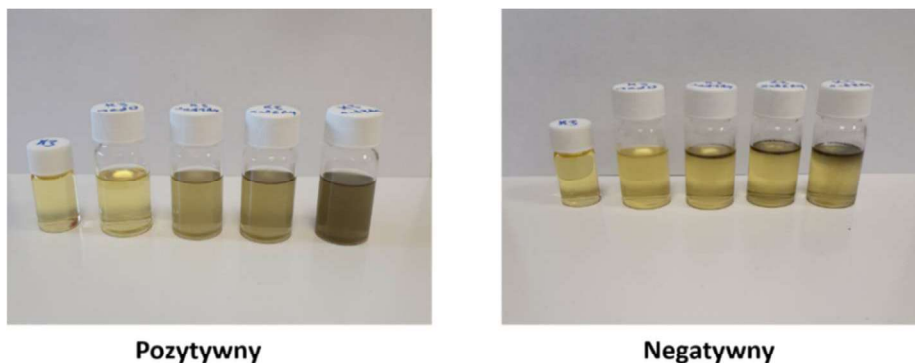
W celu otrzymania stabilnego układu plyn obróbkowy – nanocząstki, w pierwszej kolejności przeprowadzono dobór odpowiedniego surfaktantu, a następnie poddawano testom na stabilność. W tabeli 7 zestawiono wyniki przeprowadzonych badań.

Tabela 7. Zestawienie wyników pomiarów stabilności układów surfaktant – nanocząstki sporządzonych na bazie olejów nieemulgujących z wodą.

NAZWA	K1 - mineralny	K2 - półsyntetyczny	K3 - syntetyczny
Niejonowe polialkoksylaty	negatywny	negatywny	negatywny
Alkoksylowany kwas stearylokarboksylowy	negatywny	negatywny	negatywny
Eter polietylenoglikolowy alkoholu tłuszczowego	negatywny	negatywny	negatywny
Heksylodekanol	pozytywny	pozytywny	pozytywny
Alkohol olejowy/cetylowy na bazie surowców roślinnych	negatywny	negatywny	negatywny
Alkohol tłuszczowy alkoksylowany	negatywny	negatywny	negatywny

Dodatkowo na rysunku 22 przedstawiono pomiary stabilności z wynikiem pozytywnym i negatywnym na przykładzie sporządzonego nanopłynu na bazie oleju syntetycznego z dodatkiem nanocząstek Ag.

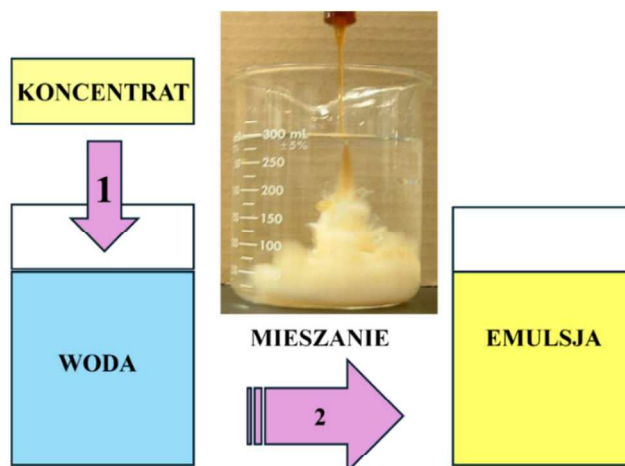
Po weryfikacji wyników do dalszych badań zaklasyfikowano stabilny układ surfaktant - heksyldekanol z nanocząstkami, który posłużył jako dodatek do nanopłynów na bazie olejów emulgujących z wodą (odpowiednio mineralny K1, półsyntetyczny K2 i syntetyczny K3).



Rys. 22. Stabilność nanopłynu na bazie emulgującego oleju syntetycznego z dodatkiem nanocząstek srebra z wynikiem pozytywnym po prawej i negatywnym po lewej stronie.

Wyniki badań potwierdziły możliwość dodania układu „heksylodekanol – nanomaterial” o zawartości 5% objętościowych nanostruktur w składzie, poprzez mieszanie całości z emulgującymi z wodą CCS. Do wymieszania wykorzystywano jak w poprzednim przypadku komorę ultradźwiękową SONIC 3, gdzie czas mieszania nanocząstek w oleju bazowym ograniczono również do 30 minut przy stosowanej częstotliwości 20 kHz.

Następnie przeprowadzono kolejne badania stabilności zarówno otrzymanych nanopłynów w postaci koncentratów jak i otrzymanych po rozcieńczeniu wodą demineralizowaną 10 % emulsji (Ei). Emulsje sporządzono poprzez dodanie w stosunku 1:10 otrzymanych koncentratów CCS do wody zdemineralizowanej według schematu jak na rys. 23, gdzie całość mieszano przez 10 min za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 200 obr/min. uzyskując 10% obj. emulsje typu O/W (olej w wodzie) to jest emulsje (mineralną (E1), półsyntetyczną (E2) oraz syntetyczną (E3)) z dodatkiem nanomaterialów.



Rys. 23. Schemat otrzymywania emulsji (Ei) z koncentratu cieczy chłodząco-smarującej (Ki).

7. Metody badań

7.1. Analiza składu chemicznego i badania morfologiczne nanomateriałów

W niniejszej pracy przeprowadzono badania eksperymentalne wykorzystując metody dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopowe oraz techniki mikroskopowe, które umożliwiły charakterystykę nanomateriałów.

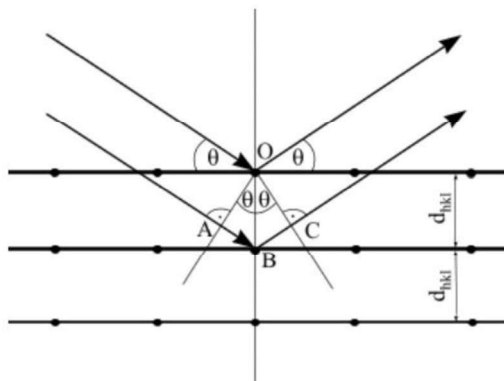
Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Podstawowym narzędziem badań strukturalnych jest dyfraktometr rentgenowski. Zjawiska fizyczne, na których oparte są pomiary dyfrakcyjne, pozwalają przede wszystkim na uzyskiwaniu informacji o rozmieszczeniu atomów w sieci krystalicznej badanych materiałów.

Dyfrakcją nazywamy wzajemne oddziaływanie na siebie fal rozproszonych na atomach uporządkowanych w sieć. Do analizy kryształów wykorzystuje się promieniowanie rentgenowskie. Promienie rentgenowskie wówczas ulegają rozproszeniu na elektronach atomów w sieci krystalicznej. Elektron znajdujący się w wiązce tych promieni ulega oscylacjom, które są powodowane przez zmieniające się pole elektryczne. Wzbudzona cząstka staje się źródłem fali elektromagnetycznej mająca taką samą długość co fala padająca. Elektron rozprasza falę padającą, a atom rozprasza promienie rentgenowskie z siłą proporcjonalną do liczby wszystkich elektronów jakie posiada. Intensywność tego rozproszonego promieniowania jest zmienna. Wzmocnienie promieniowania następuje, gdy fale są zgodne w fazie, co wynika z faktu, że różnica dróg będzie równa całkowitej wielokrotności fali ($n\lambda$). Natomiast osłabienie lub wygaszenie promieniowania występuje wtedy, gdy fale są w przeciwnych fazach, czyli różnica dróg będzie równa wielokrotności połówkowej długości fali ($n\lambda/2$) [134].

Geometryczny warunek dyfrakcji (rys. 24) opisuje równanie Bragga (4):

$$n\lambda = 2d_{hk} \sin \theta \quad (4)$$



Rys. 24. Warunek dyfrakcji Bragga.

Wiązka promieni rentgenowskich pada na płaszczyzny sieciowe pod kątem odbłyску θ . Różnica dróg między czołem fali padającej i czołem fali odbitej od płaszczyzn sieciowych hkl musi być równa całkowitej wielokrotności długości fali $n\lambda$.

Głównym celem badania efektu dyfrakcyjnego promieni rentgenowskich na kryształach lub materiale polikrystalicznym jest analiza kątów dyfrakcyjnych, która prowadzi do ustalenia układu krystalograficznego i parametrów komórki elementarnej oraz pomiar natężeń promieni dyfrakcyjnych, które umożliwiają określenie parametrów pozycyjnych atomów znajdujących się w komórce elementarnej.

William Henry Bragg i jego syn William Lawrence Bragg we własnych doświadczeniach z dyfrakcją promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej używali najprostszych dyfraktometrów i elektroskopów do mierzenia intensywności ugiętych wiązek. Współczesne dyfraktometry są z reguły sterowane przez mikroprocesor, a odpowiedni program komputerowy nie tylko określa szybkość obrotu ramienia z licznikiem i czas zliczania impulsów w każdym położeniu, ale także wyświetla zapis na ekranie monitora i porównuje go z bazą danych dla dokonania identyfikacji faz krystalicznych – analiza fazowa. Odpowiednie programy komputerowe umożliwiają również analizę i wizualizację odstępstw od statystycznie jednorodnego rozkładu orientacji ziaren materiałów polikrystalicznych – określanie tekstur, a także określanie nieznanych struktur krystalicznych na podstawie danych uzyskiwanych z dyfrakcji na polikryształach. W tym celu stosuje się między innymi metodę Rietvelda. Polega ona na dopasowaniu modelu struktury, parametrów sieciowych oraz wielkości opisujących kształt linii dyfrakcyjnych do obrazu dyfrakcyjnego uzyskanego w trakcie rzeczywistego pomiaru.

Rentgenowskie metody pomiaru wielkości kryształitów są oparte głównie na pomiarze szerokości linii dyfrakcyjnych B , które mogą być wyznaczone jako szerokości całkowite lub połówkowe (FWHM -z ang. *full width at half maximum*). Powszechnie stosuje się szerokości połówkowe (FWHM) najczęściej do określania wielkości kryształitów służy metoda przyjmująca, że poszerzenie linii dyfrakcyjnej, które spowodowane jest małą wielkością kryształitu, wyraża się zależnością znaną jako wzór Scherrera [135]:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (5)$$

Gdzie: D_{hkl} – średnia wielkość kryształitów (nm), K – stała Scherrera (przyjmowana w zakresie od 0,89 do 1), β – szerokość połówkowa analizowanego piksu (rad), λ – długość fali stosowanego promieniowania rentgenowskiego (nm), θ_{hkl} – kąt Bragga (rad).

Pomiary metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przeprowadzono (zakres θ : 0 - 90°) na próbkach czystych nanomateriałów w formie zmielonej. Zastosowano dyfraktometr rentgenowski Aeris 1.2.0 PANalytical z promieniowaniem Cu i detektorem PIXcel z $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54178$ Å przy prędkości skanowania 0,9 °/s. Jakościową analizę fazową przeprowadzono metodą komputerowego dopasowania linii dyfrakcyjnych analizowanych nanocząstek z wykorzystaniem kartoteki JCPDS.

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Kolejną techniką zastosowaną w pracy była spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) [136]. Większość spektrometrów FTIR pracuje w trybie transmisyjnym, który wymaga przygotowania próbek w postaci pastylek z suchym, silnie przezroczystym w podczerwieni bromkiem potasu (KBr). W przypadku analiz powierzchniowych lub gdy próbki nie mogą zostać wprowadzone w postaci pastylki, stosuje się metodę osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR, ang. *Attenuated Total Reflectance*). Technika ATR umożliwia bezpośrednie badanie ciał stałych, cieczy i cienkich warstw bez konieczności dodatkowego przygotowania próbek

Badania FTIR prowadzono z wykorzystaniem spektrometru Nicolet iS50FT-IR (Thermo Scientific, Madison, WI, USA) z detektorem DTGS i akcesorium EasyDiff (PIKE Technologies) w zakresie widmowym od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} , wykorzystując 64 skany próbek i rozdzielczość 4 cm^{-1} . Pomiary wykonywano wykorzystując tryb pracy ATR w temperaturze $22,0 \pm 2,0$ °C oraz wilgotności równej $45,0 \pm 5,0$ %.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Do analizy morfologii powierzchni wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM, ang. *Scanning Electron Microscopy*), natomiast identyfikację jakościową i ilościową pierwiastków przeprowadzono za pomocą mikroanalizatora z dyspersją energii (EDS, ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*) [137]. Mikroskop elektronowy, jako urządzenie elektrooptyczne, formuje skupioną wiązkę elektronów, którą bombarduje powierzchnię próbki, generując sygnały wtórne wykorzystywane do obrazowania topografii i badania struktury próbki. Emisja elektronów wtórnych zależy od kąta padania wiązki i topografii powierzchni, natomiast promieniowanie rentgenowskie, rejestrowane przez detektor EDS, jest wynikiem przejść elektronowych pomiędzy powłokami atomowymi i ma charakterystyczną długość fali dla każdego pierwiastka [138]. Umożliwia to uzyskanie map rozkładu powierzchniowego

pierwiastków poprzez skanowanie próbki i analizę wybranej linii energetycznej promieniowania charakterystycznego.

W badaniach struktury nanomateriałów zastosowano wysokorozdzielczy mikroskop Nova NanoSEM 450 (FEI, Hillsboro, OR, USA) wyposażony w emiter elektronów z emisją polową Schottky'ego. Obserwacje prowadzono z użyciem detektora TLD przy napięciu 5 kV, odległości roboczej 4,6–5,7 mm i powiększeniach 10 000–650 000 $\times$. Analizę wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 9220:2001, dotyczącą przygotowania próbek, wzorcowania mikroskopu oraz sposobu prezentowania wyników.

Do oceny topografii powierzchni tarcz i przeciwpróbek oraz śladów zużycia po testach tribologicznych (w mikro- i makroskali) wykorzystano również mikroskop skaningowy Phenom XL (rys. 25), wyposażony w komorę umożliwiającą analizę próbek o wymiarach do 100 $\times$ 100 $\times$ 65 mm oraz czterosegmentowy detektor elektronów wstecznie rozproszonych zapewniający kontrast zależny od składu chemicznego. Urządzenie umożliwia szybkie uzyskanie pierwszego obrazu — w czasie krótszym niż 60 sekund po umieszczeniu próbki w komorze.



Rys. 25. Mikroskop skaningowy PHENOM XL.

7.2. Metody badań fizykochemicznych nanopłynów

W celu określenia optymalnego stężenia nanomateriałów przeprowadzono badania fizykochemiczne sporządzonych nanopłynów. Do ogólnej charakterystyki wykorzystano parametry lepkości kinematycznej, gęstości i napięcia powierzchniowego. Dodatkowo dla nanopłynów emulgujących z wodą analizowano parametry pH oraz przewodności elektrycznej.

Lepkość i gęstość cieczy

Lepkość cieczy objawia się oporami tarcia wewnętrznego cieczy i ujawnia odporność cieczy na płynięcie pod działaniem sił zewnętrznych [33]. Wyróżnia się dwa rodzaje cieczy, tzn. ciecze newtonowskie i ciecze nienewtonowskie. Ciecze newtonowskie mają stałą lepkość mimo wzrostu naprężeń ścinających. Przykładem cieczy newtonowskich są ciecze o małym ciężarze molekularnym. Ciecze nienewtonowskie nie mają stałej lepkości – maleje ona lub rośnie w zależności od występujących naprężeń ścinających. Przykładami cieczy nienewtonowskich mogą być np. koloidy, zawiesiny, emulsje, polimery.

Lepkość cieczy opisuje się najczęściej w dwóch postaciach: jako lepkość absolutną (dynamiczną) (η) oraz jako lepkość kinematyczną (ν). W ujęciu ogólnym lepkość kinematyczna stanowi lepkość dynamiczną znormalizowaną względem gęstości cieczy [22,33]. Zależność pomiędzy lepkością absolutną (η), gęstością (ρ) i lepkością kinematyczną jest następująca:

$$\frac{\eta}{\rho} = \nu \quad (6)$$

Jednostką lepkości absolutnej (dynamicznej) jest Poise (P, [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]), gdy jednostką lepkości kinematycznej jest Stokes (cSt, [$\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]). Lepkość wszystkich cieczy zależy silnie od temperatury, a także od ciśnienia [33].

Do oceny lepkości kinematycznej płynów wykorzystano wiskozymetry kapilarne typu Ubbelohde'a. W tym celu zmierzono czas przepływu określonej ilości płynu przez specjalnie wybraną kapilarę i pomnożono ten czas przepływu τ przez stałą kapilary k ($\nu = k\cdot\tau$). W przypadku olejów nieemulgujących oraz koncentratów pomiary dokonywano w temperaturze 40 °C, natomiast dla sporządzonych 10% emulsji w temperaturze 20 °C.

Gęstość (bezwzględna) [33], inaczej zwana masą właściwą oznaczamy ρ lub d [kg/m^3 , g/ml] – stosunek masy ciała m do objętości V :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (7)$$

Gęstość zależy od ciśnienia i temperatury, zazwyczaj jest podawana w tablicach pod ciśnieniem 1013 hPa (1 atm) i w określonej temperaturze np.: 0 °C; 20 °C; 25 °C [33].

Gęstość (masę właściwą) sporządzanych kompozycji wyznaczano gęstościomierzem Anton Paar DMA 4200 M zgodnie z normami ASTM D4052 i ASTM D5002 w temperaturze = 15 °C.

Napięcie powierzchniowe

Powierzchnia każdego ciała posiada pewną energię. Energia ta nie tylko „tworzy” tę powierzchnię, a więc także powierzchnię międzyfazową, ale również odpowiada za przebieg wielu zjawisk powierzchniowych [139].

Pojęcie energii powierzchniowej pozwala również lepiej zrozumieć znaczenie różnych zjawisk powierzchniowych zachodzących podczas tarcia i smarowania elementów maszyn, np. adhezji i adsorpcji oleju na powierzchni smarowanej. Obecność energii powierzchniowej sprzyja poprawie warunków smarowania, ponieważ niewysyczone (wolne) siły molekularne warstwy powierzchniowej ciała stałego oddziałują na cząsteczki środka smarnego, zwiększając ich zdolność do przylegania i tworzenia stabilnej warstwy smarnej [21,139].

Z termodynamicznego punktu widzenia energia powierzchniowa jest więc pracą potrzebną do utworzenia określonej powierzchni. W przypadku cieczy mówimy raczej o napięciu powierzchniowym cieczy (określonym w stosunku do otaczającego powietrza), stosując jednostkę $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, co z kolei jest równoważne jednostce energii powierzchniowej.

Ciecze o bardzo dużym napięciu powierzchniowym (σ), tzn. o dużych siłach kohezji (spójności) powodujących zmniejszanie granicy faz (w tym także powierzchni styku cieczy ze smarowaną powierzchnią ciała stałego) mogą mieć gorsze właściwości zwilżania materiału podłoża. Ciecze o stosunkowo małym napięciu powierzchniowym łatwiej zwilżają powierzchnie większości ciał stałych, rozplywając się po nich. Zatem ważnym wymaganiem dla cieczy smarujących standardowe węzły tribologiczne jest to, aby miały stosunkowo małe napięcie powierzchniowe. Niskie napięcie powierzchniowe cieczy koresponduje z małą wartością energii kohezji. Słabsze siły pomiędzy molekułami ułatwiają ślizganie się jednej po drugiej i niższa jest wartość naprężeń ścinających dla takiego środka smarnego. Zatem niższe napięcie powierzchniowe prowadzi do mniejszego tarcia wewnętrznego w cieczy, co jest szczególnie istotne w warunkach smarowania granicznego. Większość typowych substancji smarujących ma napięcie powierzchniowe w stosunku do powietrza w temperaturze pokojowej w zakresie $20\div 40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (dla porównania napięcie powierzchniowe wody wynosi $\sim 73 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, a rtęci $\sim 485 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) [140].

Jak widać z powyższego opisu znajomość wartości napięcia powierzchniowego cieczy smarującej oraz relacji tego napięcia w stosunku do energii powierzchniowej smarowanego podłoża ma niezwykle ważne znaczenie w analizie procesów tribologicznych. Stąd konieczność prowadzenia badań zmierzających do określenia wartości napięcia powierzchniowego cieczy smarujących i pracy adhezji (przylegania).

Najczęściej w literaturze wymienia się następujące metody pomiaru napięcia

powierzchniowego cieczy: metoda kapilarna, metoda stalagmometryczna, metoda pęcherzykowa, metody tensjometryczne z płytką Wilhelmy’ego lub z pierścieniem Du’Noüy’a [140,141].

W niniejszej pracy pomiary napięcia powierzchniowego sporządzonych nanopłynów wykonano za pomocą tensjometru ciśnienia pęcherzyka BPT Mobile KRÜSS (rys. 26).

Metoda pęcherzykowa opiera się na fakcie, że ciśnienie potrzebne do wypchnięcia pęcherzyka gazu z kapilary zanurzonej w badanej cieczy zależy od napięcia powierzchniowego cieczy. W celu wykonania pomiaru zanurza się wąską kapilarę w badanej cieczy, na ustaloną głębokość. Następnie stopniowo podwyższa się ciśnienie gazu w kapilarze i obserwuje jego wartość chwili oderwania się pęcherzyka. Napięcie powierzchniowe σ oblicza się ze wzoru

$$\sigma = \frac{P}{2r} \quad (8)$$

Przy obliczaniu ciśnienia p należy uwzględnić ciśnienie hydrostatyczne odpowiadające głębokości r zanurzenia kapilary.



Rys. 26. Pomiar napięcia powierzchniowego próbki cieczy za pomocą aparatu BPT Mobile KRÜSS.

Stężenie jonów wodorowych – pH

Istotnym parametrem, określającym jakość chłodziw, stanowiących emulsje wodno-olejowe lub roztwory wodne jest ich odczyn (zasadowość lub kwasowość), przeważnie określany poprzez podanie pH roztworu [34,141,142]. Pomiar odczynu chłodziw najczęściej jest wykonywany kolorymetrycznie, przy użyciu tzw. papierka wskaźnikowego. Pomiar polega na porównaniu zabarwienia papierka wskaźnikowego zwilżonego chłodziwem z barwną skalą wzorców, której odpowiednie barwy oznaczają określone pH [141]. Dokładność pomiaru pH przy użyciu papierka wskaźnikowego nie zawsze jest wystarczająca do celów praktyki użytkowania chłodziw. Znacznie dokładniejsze wyniki pomiarów można uzyskać potencjometrycznie przy użyciu pH-metrów laboratoryjnych lub przenośnych. W tym celu użyto stacjonarny pH-metr Mettler Toledo model F20 – Meter (rys. 27), który przed pomiarami został odpowiednio skalibrowany.



Rys. 27. Stacjonarny pH-metr firmy METTLER TOLEDO.

Przewodność elektryczna

Przewodność (G) jest parametrem opisującym elektryczne właściwości badanego roztworu [33]. Im roztwór zawiera więcej soli, kwasów lub też zasad, tym wyższa jest jego przewodność [34]. Jednostką przewodności jest mS/cm. Określenie typu emulsji polega na sprawdzeniu przewodności elektrycznej emulsji. Emulsje typu O/W (olej w wodzie), gdzie fazą zewnętrzną, ciągłą, jest rozpuszczalnik polarny (najczęstszy przypadek to wodny roztwór elektrolitów) będzie przewodzić prąd elektryczny [141]. Emulsja W/O (woda w oleju) będzie wykazywać dużą oporność [142]. Zakres pomiarowy dla mediów uwodnionych zaczyna się od wód o najwyższym stopniu czystości o przewodności 0,05 μ S/cm (w 25 °C). Pomiary wykonano za pomocą konduktometru Mettler Toledo model FP30 - Standard kit wyposażony w sondę LE 703 o maksymalnym zakresie pomiarowym 0,01 μ S/cm do 500 mS/cm.

7.3. Badania tribologiczne w nano - , mikro – i makroskali

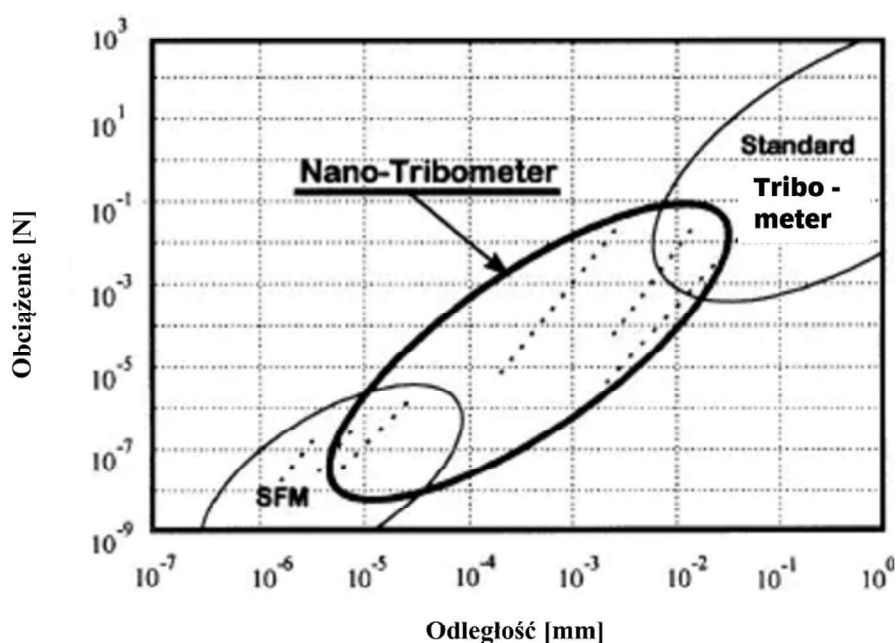
Dzięki dostępnym technikom badawczym możliwe jest prowadzenie badań na różnych poziomach: od atomowego (nanoskali) do makroskopowego (makroskali). Prowadząc takie pomiary należy wziąć pod uwagę zróżnicowanie roli poszczególnych czynników oddziałujących na tarcie w całym zakresie prowadzonych badań tribologicznych. Przechodząc od nano- poprzez mikro- do makroskali, rośnie znaczenie właściwości mechanicznych, natomiast maleje rola badanej powierzchni (topografii). Ponadto rośnie znaczenie składowej tarcia mechanicznego a maleje składowej adhezyjnej. Przechodząc od nano- do makroskali, rośnie także znaczenie w tarcu ciepła. W tabeli 8 porównano trzy skale pomiarowe pod kątem obciążenia, masy, powierzchni styku oraz zjawisk zachodzących bez i z udziałem środka smarnego.

Tabela 8. Porównanie tarcia w makro, mikro– i nano skali [143].

Parametr	Nanoskala	Mikroskala	Makroskala
Obciążenie - jednostka	nN- μ N	mN	N - kN
Powierzchnia styku	Pojedyncze styki tarciove	Suma pojedynczych styków tarciowych	Suma ogromnej ilości pojedynczych styków tarciowych
Siły i zjawiska decydujące o przebiegu tarcia suchego	Siły van der Waalsa i siły kapilarne	Siły kapilarne, Siły van der Waalsa, zjawiska adhezyjne	Zjawiska adhezyjne, reakcje tribologiczne, morfologia współpracujących elementów
Siły i zjawiska decydujące o przebiegu tarcia z udziałem środka smarnego	Siły kapilarne i van der Waalsa	Siły kapilarne i van der Waalsa	Zjawiska reologiczne, geometria współpracujących elementów

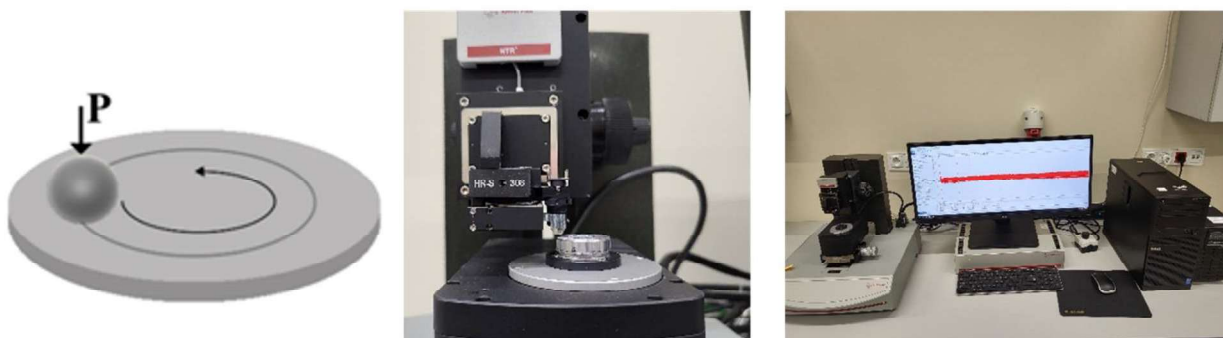
Nano- i mikroskala

Urządzeniem umożliwiającym badania tribologiczne pracującym w miliniutonowskim zakresie sił nacisku jest nanotribometr. Nanotribometr (NTR³) jest przeznaczony do badania procesów tribologicznych, które obejmują lukę w skali między nanometryczną, w której wykorzystuje się mikroskop sił atomowych (AFM – ang. *Atomic Force Microscopy*) a milimetryczną, gdzie wykorzystuje się standardowy tribometr np. typu kula – tarcza [144]. Nanotribometr działa w wymiarach styku obejmujących zakres od ok. 1 nm do mniej niż 10 μm , przy jednoczesnym stosowaniu i pomiarze sił w zakresie od nN do mN. Obraz i zakres działania NTR³ pokazano na rysunku 28.



Rys. 28. Zakres stosowania nanotribometru [144].

W niniejszej pracy wykorzystano aparat - NTR³ dostarczony przez ANTON Paar (Szwajcaria), będący na wyposażeniu Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach (rys. 29).



Rys. 29. Nanotribometr NTR³ Anton Paar o skojarzeniu pary trącej: kula-tarcza.

Zastosowana tutaj konfiguracja styku to kula na płaskiej powierzchni - tarczy, kula jest obciążana z dokładnie znaną siłą. Współczynnik tarcia jest określany podczas testu poprzez pomiar siły ugięcia na ramieniu czujnika siły. Ten przyrząd może być używany w celu ułatwienia badania zachowań tarcia niemal każdej kombinacji materiałów stałych z lub bez środka smarnego. Ponadto kontrola parametrów testu, takich jak prędkość, częstotliwość, nacisk styku, czas i parametry środowiskowe (temperatura, wilgotność i środek smarny) pozwala nam na dokładne odtworzenie rzeczywistych warunków zużycia [145]. Dwa przeciwległe czujniki przymocowane do głowicy wspornika (która przenosi kulę na jednym końcu), prostopadle do siebie (oś X i Z) mierzą przemieszczenia wspornika podczas przesuwania. Podczas przesuwania współczynnik tarcia jest stale obliczany na podstawie przemieszczeń wspornika na osiach X i Z.

Funkcją układu pomiarowego [145] jest:

- wykonywanie pomiarów takich jak:
 - siła tarcia
 - temperatura otoczenia węzła tarcia
 - czas trwania
 - prędkość obrotowa wrzeciona,
- sterowanie silnikiem napędowym,
- archiwizacja danych (prędkości, czasu, siły tarcia, temperatury).

W niniejszej pracy badania obejmowały skojarzenie dysku wykonanego ze stali C45 (1.0503, AISI 1045) o twardości 30 - 35 HRC i średnicy 25,4 mm oraz przeciw próbki - kuli ze stali łożyskowej 100Cr6, wg PN-EN ISO 68317:2004 (poprzednio ŁH-15 wg PN-74/H-84041) o średnicy 2 mm i twardości 60-62 HRC.

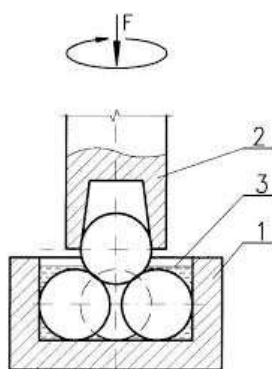
Pomiary za pomocą nanotribotestera NTR³ przeprowadzono w następujących warunkach:

- temperatura 23 ± 1 °C,
- prędkość poślizgu 0,1 m/s,
- obciążenie 100 mN,
- promień tarcia zmienny (5 - 10 mm)
- czas trwania pomiaru: ok. 2,5 h (9000 s)
- droga = 1000 m.

Makroskala

Najpopularniejszym i najbardziej rozpowszechnionym urządzeniem do oceny właściwości tribologicznych węzłów tarcia jest maszyna badawcza T-02 typu czterokulowiec.

Aparat czterokulowy umożliwia wyznaczenie m.in. obciążenia zespawania, obciążenia zużycia, granicznego obciążenia zatarcia oraz odporności na działanie pittingu. Elementy, które zostają poddawane badaniu to trzy kulki dolne umieszczone w dolnym uchwycie, który napelnia się badanym środkiem smarnym oraz unieruchamia za pomocą dociskającej nakrętki pierścienia rys 30.



Rys. 30. Schemat węzła tarcia aparatu tarcowego czterokulowego (1 – bieżnia, 2 – uchwyt, 3 – kule zanurzone w środku smarnym).

Prędkość z jaką porusza się górna kulka to 1450 ± 50 obr./min, a obciążenie węzła tarcia może być stałe lub zmienne i wynosić od 0 do 7848 N, może również wzrastać w sposób ciągły z prędkością 408,8 N/s [146]. Urządzenie wykorzystane w badaniach na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, w niniejszej pracy zostało opracowane i wyprodukowane przez Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji w Radomiu [147].

Węzeł tarcia charakteryzują poniższe parametry:

- rodzaj ruchu – ślizgowy lub toczny
- geometria styku – punktowa
- testowy węzeł tarcia – cztery kule lub stożek – kule
- średnica kulek testowych – 1/2"
- rodzaj badanego materiału – środki smarowe oraz materiały konstrukcyjne (po zmianie górnej kuli na stożek)
- temperatura węzła tarcia – stabilizowana od temperatury otoczenia do 75 °C z dokładnością ± 2 °C; możliwość uzyskania temperatury do 175 °C

- prędkość obrotowa wrzeciona – zmieniana w sposób bezstopniowy od 300 do 1800 obr./min
- obciążenie styku – zmieniane w sposób bezstopniowy od 0 do 7850 N za pomocą układu dźwigowego z przesuwanym obciążnikiem
- mierzone wielkości – temperatura węzła tarcia, obciążenie, opory ruchu, prędkość obrotowa, amplituda drgań, czas [141].

Funkcją układu pomiarowego jest:

- wykonywanie pomiarów takich jak:
 - temperatura węzła tarcia
 - obciążenie
 - opory ruchu
 - prędkość obrotowa
 - amplituda drgań występujących w węźle tarcia
 - czas wykonywanego badania [148].

W metodzie tej właściwości smarnościowe oleju charakteryzowane są za pomocą wartości średniej średnicy śladu zużycia na trzech dolnych kulach (określone obciążenie i czas pracy modelowego węzła tribologicznego) oraz obciążeniem zatarcia powodującym zespawanie czterech kul. Kule węzła tribologicznego aparatu typu czterokulowiec wykonane ze stali łożyskowej 100Cr6, według PN-EN ISO 68317:2004 (poprzednio LH-15 wg PN-74/H-84041) w „0” klasie wykonania o średnicy 12,7 mm (1/2 cala) i tolerancji selekcyjnej 0,8 mm (PN-83/C-86452) oraz twardości 62-65 HRC. Charakterystykę zapobiegania zużycia określa się dla każdego testowanego środka smarnego zgodnie z normą ASTM 2266 i ASTM 5183 (w PN-76/C-04147). Przy czym obciążenie zespawania to najniższe przyłożone obciążenie, przy którym obracająca się kula spaja się z kulkami stacjonarnymi, wskazując ekstremalny poziom ciśnienia środka smarnego.

Warunki testowe były następujące:

- obciążenie: zmieniane od 400 N, aż do uzyskania obciążenia zespawania z przyrostem o 200 N
- prędkość: 1450 ± 50 obr./min
- temperatura oleju: 22 °C
- czas trwania testu: 60 s.

Właściwości przeciwzużyciowe oceniano na podstawie przebiegu zużywania kul aparatu czterokulowego w funkcji zadanego obciążenia i średnicy śladu tarcia. W ocenie uzyskanych rezultatów badań tribologicznych na aparacie T-02 wykorzystano mikroskop stereoskopowy (Leica Microsystems EZ4), który pozwolił na dokonanie pomiaru średnic szkarz zużycia na dolnych kulach.

Ponadto poziom zużycia stalowych kul określano w odniesieniu do pierwiastków składowych stali takich jak Fe i Mo, które wykryto w stosowanych olejach po wykonanej badaniu porównując do próbki przed analizą (wyjściową). Zawartość tych pierwiastków oceniano za pomocą techniki fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WD-XRF) wykorzystując aparat Bruker S8 Tiger Series 2. Za pomocą metody WD-XRF monitorowano również zmieniające się ilości pierwiastków pochodzące od nanocząstek będących składnikiem analizowanych nanopłynów na bazie oleju nieemulgującego z wodą.

Innym typem stanowiska jest urządzenie badawcze T-11 pracujące w skojarzeniu trzpień-tarcza lub kula-tarcza, będące na wyposażeniu laboratorium Katedry Technologii i Chemii Materiałów, Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Urządzenie zostało opracowane i wyprodukowane przez Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji w Radomiu. Przy użyciu tego typu aparatu określa się odporność na zużycie i współczynnik tarcia materiału przy ślizganiu po innym materiale w zależności od prędkości poślizgu, nacisków powierzchniowych, obecności i rodzaju środka smarnego, zanieczyszczeń i innych czynników.

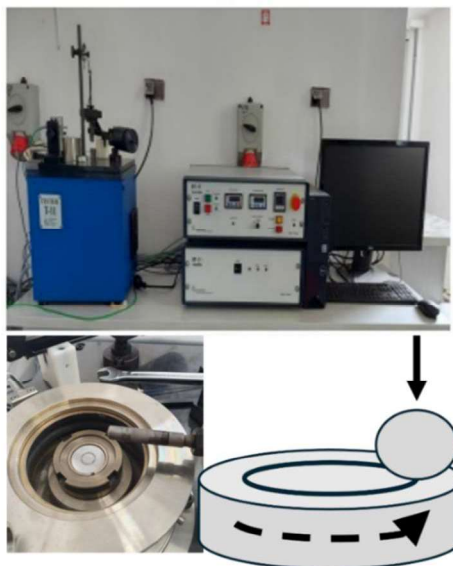
Urządzenie T-11 pozwala na:

- Wyznaczanie charakterystyk zużyciowych i tarczowych różnych skojarzeń materiałów i powłok,
- oznaczanie właściwości ślizgowych samo smarnych materiałów łożyskowych i powłok nisko tarcowych,
- określanie wpływu obróbki cieplnej i twardości powierzchni na zużycie,
- określania wpływu obróbki warstwy wierzchniej na jej zużycie lub zacieranie powierzchni trących,
- oceny tarcowych i przeciwzużyciowych właściwości olejów obróbkowych.

Węzeł tarcia (rys. 31) charakteryzują poniższe parametry:

- rodzaj styku: rozłożony, płaski, utworzony przez obracającą się tarczę i dociskaną do niej kulę
 - średnica trzpieni – 1/4", 1/8"

- średnica kuli – 1/4", 1/8"
 - największa średnica tarczy – 1" (24,5 mm)
 - możliwość zmiany promienia trzpienia i kuli oraz prędkości poślizgu, czasu, obciążenia styku oraz drogi tarcia.
- obciążenie styku: stałe, pozwalające na to aby uzyskać naciski powierzchniowe między próbką a tarczą w zakresie 0 – 5 MPa
- sposób smarowania styku – zanurzeniowy lub kroplowy
- temperatura otoczenia węzła tarcia jest regulowana w zakresie od temperatur otoczenia do 300 °C
- wartość maksymalna siły tarcia to 50 N przy zastosowaniu przetwornika siły
- rodzaj ruchu: ślizganie stałe w czasie próby badawczej nastawiane bezstopniowo w zakresie 0,1÷1 m/s.



Rys. 31. Urządzenie T-11 pracujące w skojarzeniu pary trącej typu kula – tarcza.

Funkcją układu pomiarowego jest:

- regulacja temperatury w komorze grzejnej,
- wykonywanie pomiarów takich jak:
- siła tarcia
 - temperatura otoczenia węzła tarcia
 - czas trwania
 - prędkość obrotowa wrzeciona
- sterowanie silnikiem napędowym,
- archiwizacja danych (prędkości, czasu, siły tarcia, temperatury).

W niniejszej pracy badania obejmowały skojarzenie dysku wykonanego ze stali C45 (1.0503, AISI 1045) o twardości 30 - 35 HRC i średnicy 25,4 mm oraz przeciw próbki - kuli ze stali łożyskowej 100Cr6, wg PN-EN ISO 68317:2004 (poprzednio ŁH-15 wg PN-74/H-84041) o średnicy 6,35 mm ($\frac{1}{4}$ cala) i twardości 60-62 HRC.

Pomiary przeprowadzono w następujących warunkach:

- temperatura 23 ± 1 °C
- prędkość poślizgu 0,1 m/s
- obciążenie 30 N
- promień tarcia zmienny (5 - 10 mm)
- czas trwania pomiaru: ok. 2,5 h (9000 s)
- droga = 1000 m.

Przed wprowadzeniem kolejnej kropli badanej próbki tarcza oraz kula były przemywane chlorkiem metylenu w celu usunięcia z powierzchni tarcia produktów rozkładu środka smarnego. Podczas przeprowadzanych testów rejestrowane były takie parametry jak siła tarcia, czas pomiaru oraz droga tarcia. Wszystkie testy tarcia sporządzonych nanopłynów na bazie olejów nieemulgujących z wodą przeprowadzone zostały w warunkach temperatur ok. 23 °C i względnej wilgotności powietrza 30 %. Dla każdej próby tarcia wykonano kilka serii pomiarowych.

Do oceny struktury geometrycznej powierzchni tarcz i kul przed oraz po testach tribologicznych użyto mikroskopu konfokalnego DCM8 firmy Leica (rys. 32).

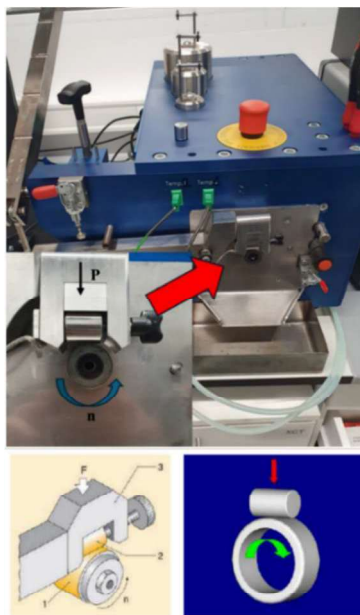


Rys. 32. Mikroskop konfokalny DCM8 firmy Leica.

Do analizy wyników pomiarów wykorzystywano oprogramowanie Leica Map. Zastosowano obiektyw o powiększeniu 20x, dzięki któremu zmierzono obszary 680 na 260 μm . Ponadto do oceny topografii powierzchni próbek – tarcz i przeciwpróbek – kul oraz uzyskaniu

informacji o składzie chemicznym próbki wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM/EDS) Phenom XL.

Następnym urządzeniem służącym do oceny właściwości smarnych olejów obróbkowych oraz odporności na zużycie podczas tarcia metali w makroskali jest tribotester (XCT – ang. *Cross Cylinder Test*) do wyznaczania wartości Brugger’a (rys. 33), pracujący w systemie rolka - klocek.



Rys. 33. Schemat tribotestera XCT typu rolka - klocek: 1 –obracająca się rolka z nałożonym środkiem smarnym, 2 – umocowany klocek, 3 – blokada.

Dzięki zastosowanym rozwiązaniom konstrukcyjnym i wyposażeniu testy można przeprowadzać w styku ślizgowym smarowanym lub suchym, o ruchu postępowym lub oscylacyjnym z możliwością szerokiej regulacji prędkości poślizgu oraz amplitudy. Styk może być skoncentrowany lub rozłożony. Wszystkie funkcje pomiarowo - sterujące kontrolowane są poprzez sterownik mikroprocesorowy i oprogramowanie komputera. Duże możliwości regulacji parametrów pracy aparatu XCT oraz jego wyposażenie pozwalają na modelowanie warunków pracy ślizgowych węzłów w szerokim zakresie. Parametry charakteryzujące pracę węzła tarcia tego urządzenia są następujące:

- rodzaj styku: skoncentrowany liniowy lub rozłożony, utworzone przez obracającą się rolkę i dociskany do niej klocek,
- rodzaj ruchu ślizgowy z prędkościami poślizgu $0,1 \div 2,5$ m/s odpowiadającymi $50 - 1500$ obr/min,
- obciążenie styku: $100 \div 1500$ N regulowane stopniowo co 100 N,

- sposób smarowania: zanurzeniowy lub jednorazowe nakładanie próbki badanego środka smarnego przed rozpoczęciem testu.

Podczas badania można wykonywać następujące pomiary:

- prędkości obrotowej wrzeciona,
- czasu testu,
- siły tarcia,
- temperatury masowej klocka,
- temperatury środka smarnego,
- współczynnika tarcia.

Najogólniej można stwierdzić, że badania polegają na tarcu przy zadanym obciążeniu stalowej rolki o klocek, pomiarze wartości siły tarcia, temperatury masowej klocka i ewentualnie środka smarnego, określeniu szerokości śladu zużycia na klocku.

W niniejszej pracy wykorzystano urządzenie XCT produkcji Tribologie Mannheim (Niemcy) opracowane we współpracy z firmą FUCHS, gdzie próbką testową jest rolka ze stali AISI 52100 ($\varnothing = 25$ mm) o twardości 62 HRC i chropowatości $Ra < 0,8$ μm , zaś przeciwpróbkę stanowi stalowy klocek ($\varnothing = 18$ mm) o twardości 62 HRC i chropowatości $Ra < 0,2$ μm . Pomiary przeprowadzono w ten sam sposób dla wszystkich analizowanych nanopłynów, gdzie przed pomiarem środek smarny rozprowadzano na powierzchni rolki, a po 30 sekundach inkubacji klocek dociskano do rolki z ustalonym obciążeniem 400 N, wtedy wówczas następuje start pomiaru przy stałej zadanej prędkości 75 m/min. Po zakończeniu testu za pomocą mikroskopu stereoskopowego Leica Microsystems EZ4 dokonywano pomiarów średnic śladów zużycia na powierzchni klocka, z których to odczytów określano tzw. wartość Bruggera, jako stosunek obciążenia normalnego do zużytej powierzchni wg wzoru (9):

$$B = \frac{4 \cdot F}{a \cdot b \cdot \pi} \quad (9)$$

Gdzie: B – wartość Bruggera [$\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$]; F – siła styku pary trącej pomiędzy rolką a klockiem [N];

a, b - wymiary osi a i osi b dotyczące śladów zużycia na powierzchni klocka [mm].

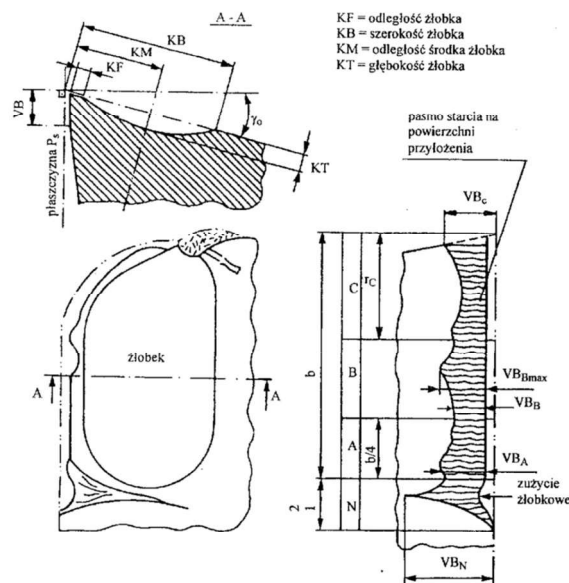
Natomiast do obliczeń objętościowego zużycia klocka, wykorzystano równanie (10):

$$V_{klocka} = \frac{4}{3} \pi a b h \quad (10)$$

Gdzie: h – wysokość śladu zużycia [mm].

7.4. Badania podczas toczenia wzdłużnego

Najdokładniejszymi i powszechnie stosowanymi sposobami określania skrawalności materiałów oraz skrawności ostrzy narzędzi są badania trwałości ostrzy podczas toczenia, frezowania, a także wiercenia. Okres trwałości ostrza narzędzia może zostać określony m.in. poprzez: utratę właściwości skrawnych narzędzia, uzyskiwanie zbyt dużej chropowatości powierzchni obrobionej, utratę wymaganej dokładności obróbki, nadmierny wzrost sił skrawania oraz związane z tym ugięcia przedmiotu obrabianego czy drgania w układzie obróbkowym. Przy właściwie dobranych warunkach obróbki zmniejszenie właściwości skrawnych narzędzia następuje stopniowo, w miarę ścierania się jego powierzchni przyłożenia i tworzenia się żłobka na powierzchni natarcia [149]. Najczęściej przyjmowanym kryterium trwałości narzędzia jest wartość starcia na powierzchni przyłożenia (rys. 34), gdyż jest stosunkowo łatwa do pomiaru i ma wpływ na inne wymienione czynniki decydujące o upływie okresu trwałości narzędzia [150,151].



Rys. 34. Zużycie ostrza [32].

W normie ISO 3685:1993 (PN-ISO 3685:1996) określono zalecane procedury badań trwałości noży tokarskich punktowych z ostrzami ze stali szybko tnącej, węglików spiekanych i materiałów ceramicznych, używanych do toczenia stali i żeliw.

Badania eksperymentalne wykonano w Krakowskim Instytucie Sieci Badawczej Łukasiewicz na tokarce uniwersalnej TUR 50, której widok przedstawiono na rysunku 35.



Rys. 35. Tokarka uniwersalna TUR 50.

Celem badań było porównanie wpływu wytypowanych cieczy obróbkowych na właściwości skrawne ostrzy i skrawalność materiału, a w szczególności ich wpływu na trwałość ostrzy z węgla spiekane gatunku SM25T i chropowatość powierzchni przy toczeniu normalizowanej stali C45. Płytki skrawające mocowano w oprawce nożowej typu CSRNR 2525-12 zapewniającej kąty ostrza: przyłożenia $\alpha_0 = 6^\circ$, natarcia $\gamma_0 = -6^\circ$, przystawienia $\kappa_r = 75^\circ$. Zastosowano łamacz wióra typu PK420.

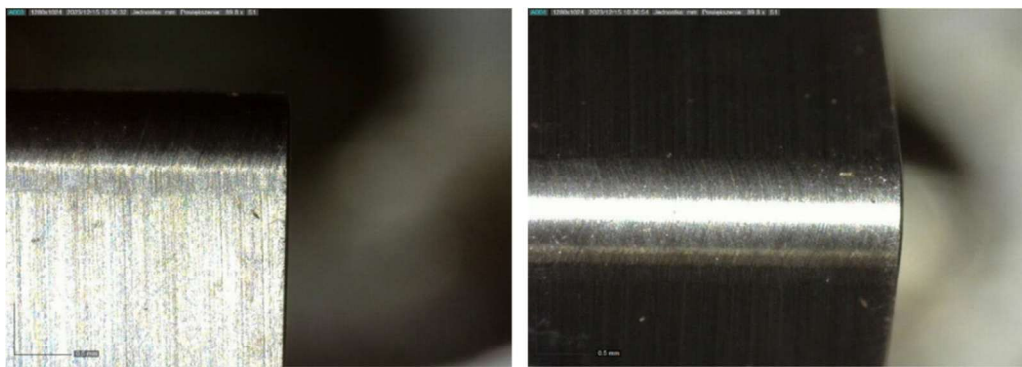
Podczas prób toczenia stosowano następujące parametry skrawania:

- prędkość skrawania $v_c = 180$ m/min,
- posuw $f = 0,16$ mm/obr,
- głębokość skrawania $ap = 1,6$ mm.

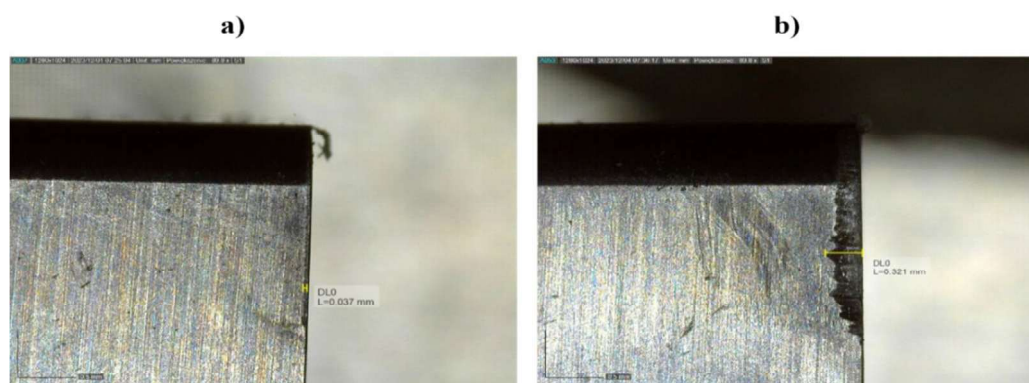
Ocenę wpływu cieczy na właściwości skrawne dokonano podczas toczenia wzdłużnego. Dla zminimalizowania ewentualnego wpływu różnic właściwości materiału obrabianego wynikających m.in. ze zmian jego wymiarów poszczególne przejścia pomiędzy pomiarami zużycia ostrzy realizowano na przemian. Maksymalne zużycie powierzchni bocznej jest kryterium określającym koniec efektywnego okresu trwałości narzędzia, powszechnie stosowanym zarówno w środowisku akademickim jak i w przemyśle. W miarę wydłużenia okresu zużycia powierzchni bocznej, wpływa to na dokładność wymiarową i wykończenie powierzchni obrabianego przedmiotu, jak również na stabilność procesu skrawania, zmuszając do zatrzymania procesu w celu wymiany narzędzia, gdy osiągnie ono pewien poziom progowy [152]. Z tego powodu metoda ta jest szeroko stosowana jako monitorowanie stanu narzędzia skrawającego [153].

W niniejszej pracy sprawdzano charakter zużycia i jego wielkość na powierzchni przyłożenia (parametr VB_{Bmax} , VB_C według normy PN-ISO 3685:1996) za pomocą mikroskopu

DINO-LITE, na tej podstawie określano trwałość ostrza jako czas jego pracy do uzyskania wartości starcia $VB_{Bmax} = 0,3$ mm lub $VB_C = 0,3$ mm (rys. 36 i 37).



Rys. 36. Widok nowego ostrza skrawającego stosowanego do badań.



Rys. 37. Przykładowe zużycie ostrza skrawającego VB stosowanego w badaniach: a) nie przekraczające 0,05 mm, b) przekraczające założone kryterium stępienia 0,3 mm.

Natomiast pomiary chropowatości powierzchni obrobionej (parametr Ra i Rt) mierzono za pomocą profilometru HOMMEL-ETAMIC W20 (rys. 38). Urządzenie umożliwia rejestrację parametrów chropowatości oraz profilu powierzchni, co pozwala na ocenę nierówności warstwy wierzchniej.



Rys. 38. Profilometr HOMMEL-ETAMIC W20.

WYNIKI BADAŃ

W poprzednim rozdziale zostały przedstawione wybrane techniki badawcze i urządzenia służące do oceny właściwości nanocząstek (Ag, Bi₂O₃, Bi₂S₃, CuO, TiO₂ oraz WS₂), które zastosowano do badań w sporządzonych nanopłynach. Badania te realizowano zgodnie z założonym wcześniej planem prac.

Zgodnie z nim struktura krystaliczna nanocząstek została zidentyfikowana za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). W celu analizy składu przeprowadzono badania metodą absorpcyjnej spektrofotometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera – FTIR. Natomiast obserwacje topografii powierzchni realizowano przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dzięki której określono wielkości oraz kształt badanych nanomateriałów.

W zależności od rodzaju sporządzonych nanopłynów określano wpływ stężenia i rodzaj nanomateriałów na ich stabilność. Przeprowadzono szereg badań fizykochemicznych parametrów takich jak: gęstość, lepkość kinematyczna, napięcie powierzchniowe, pH oraz przewodność elektryczna.

Właściwości tribologiczne badano zarówno w mikro-, jak i makroskali. Pomiary w makroskali przeprowadzono przy użyciu nanotribometru NTR³ pracującego w konfiguracji kula–tarcza. Badania modelowe w skali makro wykonano z zastosowaniem tribometru T-11, również pracującego w układzie kula–tarcza, a także aparatu T-02 w skojarzeniu kula–kula oraz testera XCT wykorzystującego konfigurację rolka–klocek. Nanopłyny na bazie olejów nieemulgujących z wodą przebadano na wszystkich wymienionych aparatach tribologicznych. Natomiast wodorozcieńczalne nanopłyny analizowano na testerze XCT, który zapewnia odpowiednią symulację warunków pracy i umożliwia badanie zarówno cieczy wodorozcieńczalnych, jak i olejów.

Obserwacje i analizy mikroskopowe przeprowadzono po testach tribologicznych z wykorzystaniem mikroskopów optycznych, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wraz z mikroanalizą rentgenowską (EDS), a także za pomocą mikroskopu konfokalnego.

Badania eksperymentalne wykonano na tokarce TUR 50, w celu porównania właściwości CCS zawierającej dodatek w postaci nanocząstek. Po procesie toczenia badano zużycie narzędzi za pomocą mikroskopu optycznego, zaś chropowatość powierzchni obrobionej mierzono za pomocą profilometru.

8. Charakterystyka nanomateriałów

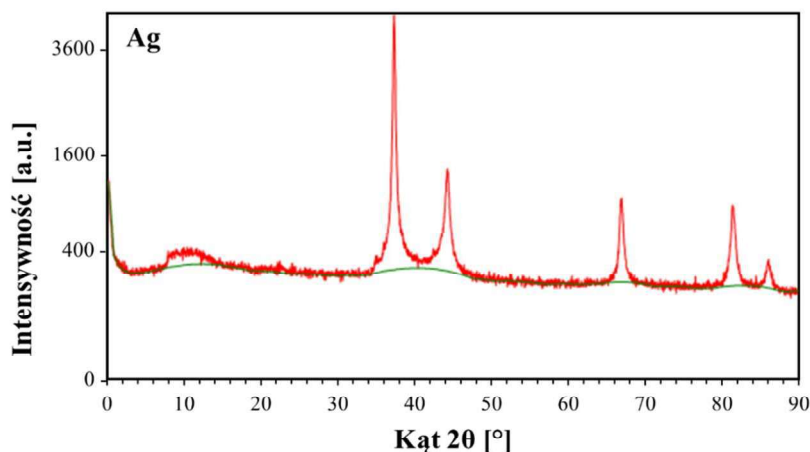
8.1. Badania nanocząstek srebra (Ag)

Pierwiastek chemiczny - srebro (Ag) jest znany ze swojej wysokiej przewodności elektrycznej i cieplnej. W formie nanocząstek, srebro ma znacznie większą powierzchnię czynną, co zwiększa jego efektywność jako dodatek przeciwzużyciowy [95]. Nanocząstki Ag są cenione jako dodatek przeciwzużyciowy w cieczach chłodząco-smarujących podczas operacji obróbki skrawaniem metali z kilku powodów:

- Ag ma naturalne właściwości antybakteryjne, co pomaga w redukcji mikroorganizmów w cieczach chłodząco – smarujących przedłużając ich żywotność [95].
- srebro charakteryzuje się jedną z najwyższych przewodności cieplnych wśród metali, co pomaga w efektywnym odprowadzaniu ciepła podczas obróbki skrawaniem [96].
- nanocząstki Ag tworzą cienką warstwę na powierzchniach metalowych, co zmniejsza tarcie i zużycie narzędzi oraz obrabianych materiałów [96].
- srebro jest chemicznie stabilne, co oznacza że nie reaguje łatwo z innymi substancjami w cieczach chłodząco-smarujących, zachowując swoje właściwości przez dłuższy czas [95].

Jednakże ze względów bezpieczeństwa, chociaż nanocząstki srebra są skuteczne, ich długotrwałe stosowanie wymaga ostrożności ze względu na potencjalne skutki uboczne, takie jak akumulacja w organizmie [154].

Na rysunku 39 przedstawiono dyfraktogram uzyskany z pomiaru nanocząstek srebra. Dla Ag wyznaczono piki dyfrakcyjne przy $2\theta = 38,12^\circ$; $44,32^\circ$; $64,47^\circ$; $77,41^\circ$; $81,55^\circ$, co odpowiada odpowiednim płaszczyznom i jest zgodne ze wzorem odniesienia JCPDS nr 00-004-0783, który odpowiada sieci krystalograficznej o układzie regularnym o grupie przestrzennej: Fm-3m, (225).



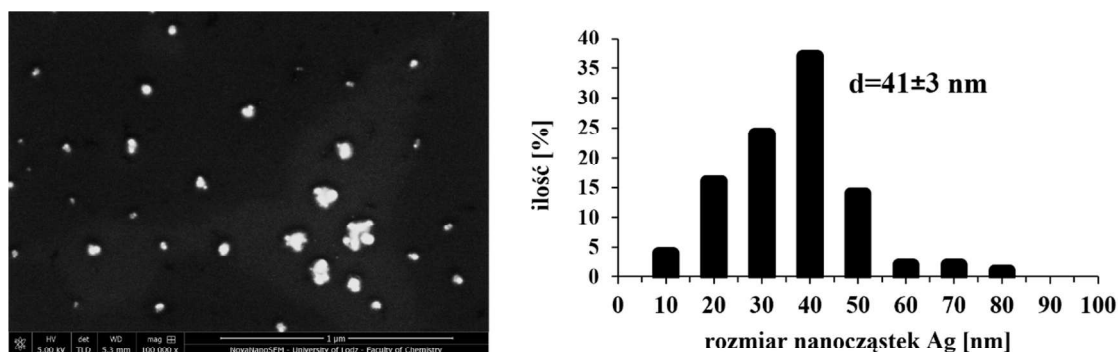
Rys. 39. Dyfraktogram proszkowy dla nanocząstek Ag.

Na podstawie danych z pomiarów, obliczono wielkość kryształitów Ag stosując równanie Scherrera (5). Dla struktur Ag, rozmiar kryształitów mieści się w zakresie od 22,0 do 43,1 nm. Wyniki badań dyfrakcyjnych wraz z płaszczyznami krystalograficznymi $\{hkl\}$ oraz obliczonymi wielkościami kryształitów dla nanocząstek srebra zestawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Parametry struktury krystalicznej nanocząstek srebra.

Kąt 2 θ [°]	h k l	Relatywna Intensywność [%]	FWHM [°2 θ]	D _{hkl} [nm]
38,12	1 1 1	100	0,1948	43,10
44,32	2 0 0	25,47	0,3897	22,00
64,47	2 2 2	17,32	0,3464	27,10
77,41	3 1 1	16,47	0,3897	26,10
81,55	2 2 2	4,120	0,4330	24,20

W celu zbadania morfologii nanocząstek, wykonano obrazowanie za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Na podstawie obrazów SEM przeprowadzono pomiar wielkości cząstek proszku, a następnie wykreślono histogram prezentujący procentowy rozkład wielkości cząstek (rys. 40).



Rys. 40. Obraz SEM i histogram rozkładu wielkości cząstek proszku Ag.

Nanocząstki srebra charakteryzowały się kulistym kształtem cząstek z tendencją do aglomerowania. Przeprowadzone badania wykazały, że otrzymane nanocząstki posiadały średnicę (d) rzędu $\sim 41 \pm 3$ nm, która została oszacowana na podstawie analizy ~ 200 losowo wybranych nanostruktur.

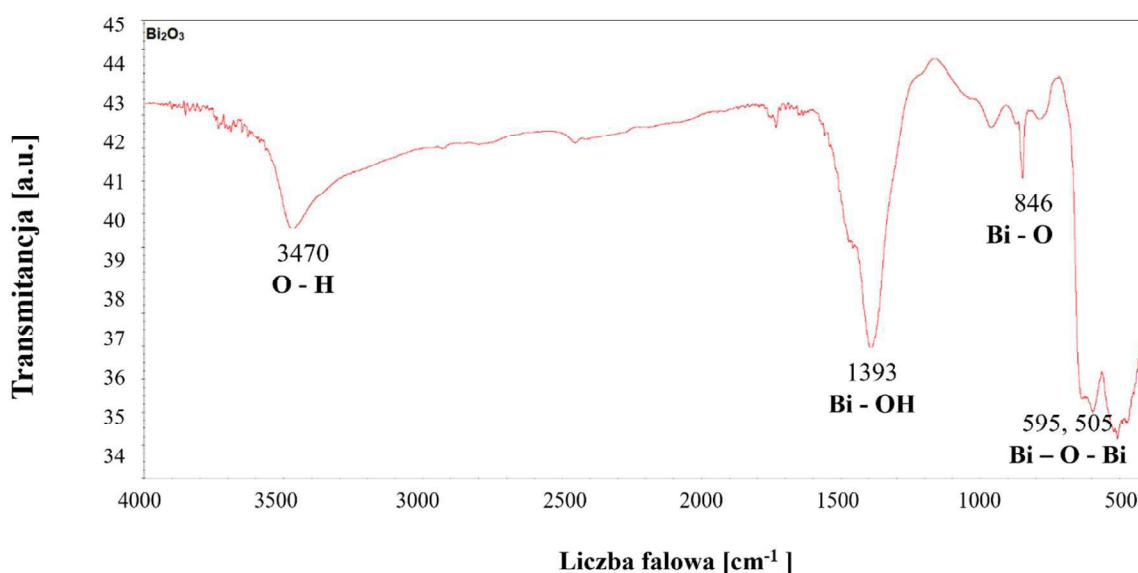
Otrzymane rezultaty, zarówno z analiz dyfrakcyjnych XRD, jak i obrazowania SEM, wskazują na zbliżone rozmiary badanych cząstek. Obie metody potwierdzają, że nanocząstki srebra wykazują rozmiary rzędu ~ 41 – 43 nm oraz charakteryzują się kulistą morfologią z wyraźną tendencją do aglomeracji.

8.2. Badania nanocząstek tlenku bizmutu (III) - Bi_2O_3

Tlenek bizmutu (Bi_2O_3) jest związkiem chemicznym o białej lub żółtej barwie w postaci proszku, który jest stosowany w różnych aplikacjach przemysłowych. W formie nanocząstek, tlenek bizmutu ma znacznie większą powierzchnię czynną, co zwiększa jego efektywność jako dodatek przeciwzużyciowy [101]. Nanocząstki tlenku bizmutu (Bi_2O_3) są cenione jako dodatek przeciwzużyciowy w cieczach chłodząco-smarujących podczas operacji obróbki skrawaniem metali z kilku powodów:

- nanocząstki Bi_2O_3 tworzą cienką warstwę na powierzchniach metalowych, co zmniejsza tarcie i zużycie narzędzi oraz obrabianych materiałów [102],
- tlenek bizmutu charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną co pozwala na jego skuteczne działanie wysokich temperaturach, typowych dla procesów obróbki skrawaniem [102],
- podobnie jak srebro, tlenek bizmutu wykazuje właściwości antybakteryjne, co pomaga w utrzymaniu czystości cieczy chłodząco-smarujących [102],
- nanocząstki Bi_2O_3 mogą zmniejszać zużycie narzędzi materiałów, co prowadzi do wydłużenia ich żywotności i obniżenia kosztów produkcji [101].

Do charakterystyki nanocząstek oraz analizy ich składu chemicznego wykorzystano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Na rysunku 41 przedstawiono zarejestrowane widmo FT-IR otrzymane dla nanocząstek Bi_2O_3 .

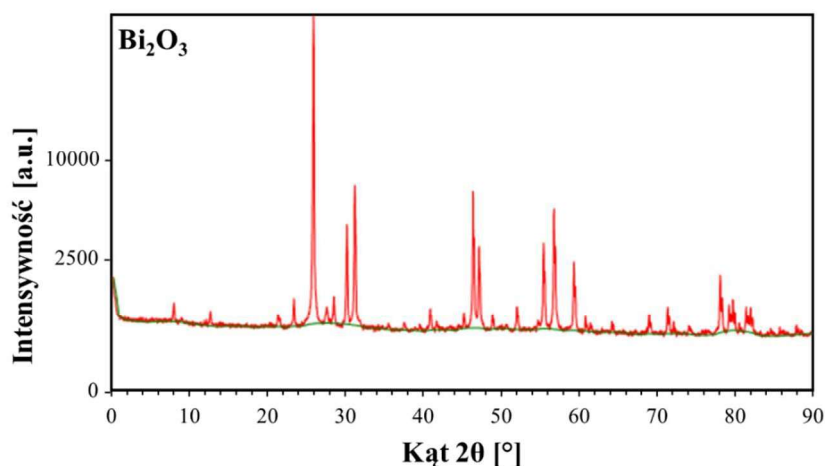


Rys. 41. Widmo FTIR dla nanocząstek Bi_2O_3 .

W widmie FTIR badanych nanocząstek Bi_2O_3 występuje szerokie pasmo absorpcji przy 3470 cm^{-1} o silnej intensywności, które przypisuje się pasmu drgań rozciągających grupy

hydroksylowej (O-H) [155]. Pasma przy 1393 cm^{-1} przypisuje się drganiom wiązania (Bi–O–H) [155]. W przypadku nanocząstek Bi_2O_3 piki przy 505 , 595 i 846 cm^{-1} pochodzą z drgań metal-tlen (Bi-O), co jest zgodne i potwierdza się z wynikami prac [103,155]. Wyniki te wskazują więc, że analizowane nanocząstki mają prawidłową strukturę chemiczną Bi_2O_3 , zgodną z literaturą. Powierzchniowe grupy –OH są typowe dla nanomateriałów o dużej powierzchni właściwej.

W kolejnym etapie badań przeanalizowano strukturę krystaliczną nanocząstek tlenku bizmutu. Na rysunku 42 przedstawiono dyfraktogram zarejestrowany dla Bi_2O_3 , na którym widoczne są charakterystyczne piki dyfrakcyjne przy $2\theta = 27,99^\circ$; $31,80^\circ$; $32,72^\circ$; $46,28^\circ$; $54,31^\circ$; $55,50^\circ$, co odpowiada odpowiednim płaszczyznom i jest zgodne ze wzorem odniesienia JCPDS nr 00-041-1449, który odpowiada sieci krystalograficznej o układzie jednoskośnym o grupie przestrzennej: $P2_1/c$, (14).



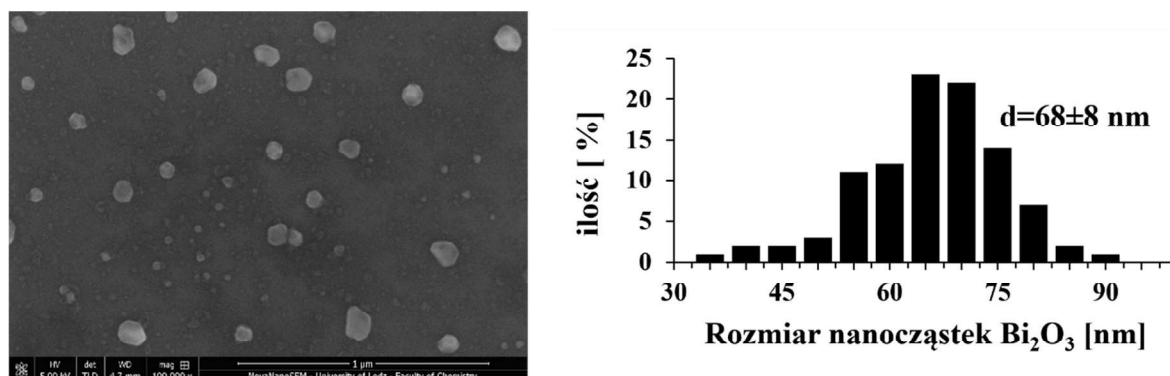
Rys. 42. Dyfraktogram proszkowy dla nanocząstek Bi_2O_3 .

Wielkość krystalitów Bi_2O_3 obliczono stosując równanie Scherrera (5). Dla struktur Bi_2O_3 , rozmiar krystalitów mieści się w zakresie od $41,20$ do $76,3\text{ nm}$. Wyniki badań dla nanocząstek tlenku bizmutu zestawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Parametry struktury krystalicznej nanocząstek tlenku bizmutu.

Kąt 2θ [°]	h k l	Relatywna Intensywność [%]	FWHM [° 2θ]	D_{hkl} [nm]
27,99	1 2 0	100	0,1299	63,00
31,80	-2 1 1	14,28	0,1082	76,30
32,72	2 0 0	24,36	0,1299	63,70
46,28	0 2 3	19,71	0,1732	49,90
54,31	-2 4 1	9,76	0,2165	41,20
55,50	2 2 2	15,31	0,2165	41,50

Morfologię cząstek określono na podstawie obrazów SEM (rys. 43), które posłużyły również do wyznaczenia rozkładu wielkości cząstek.



Rys. 43. Obraz SEM i histogram rozkładu wielkości cząstek proszku Bi₂O₃.

Zauważono, że cząstki tlenku bizmutu(III) charakteryzują się regularnym, gładkim, prawie sferycznym kształtem. Zakres wielkości cząstek jest szeroki, przy czym największa liczba zliczeń przypada dla zakresu 50 – 80 nm. Przeprowadzona analiza wielkości cząstek wykazała, że wielkość cząstek (d) oszacowana na podstawie pomiaru ~200 losowo wybranych nanostruktur tlenku bizmutu wynosiła 68 ± 8 nm.

Zbieżność wyników uzyskanych technikami XRD i SEM potwierdza, że obserwowane cząstki są w większości zbliżone rozmiarem do pojedynczych krystalitów lub składają się z niewielkiej liczby bardzo małych połączonych razem krystalitów (~63–68 nm), co świadczy o wysokiej jednorodności strukturalnej otrzymanych nanomateriałów.

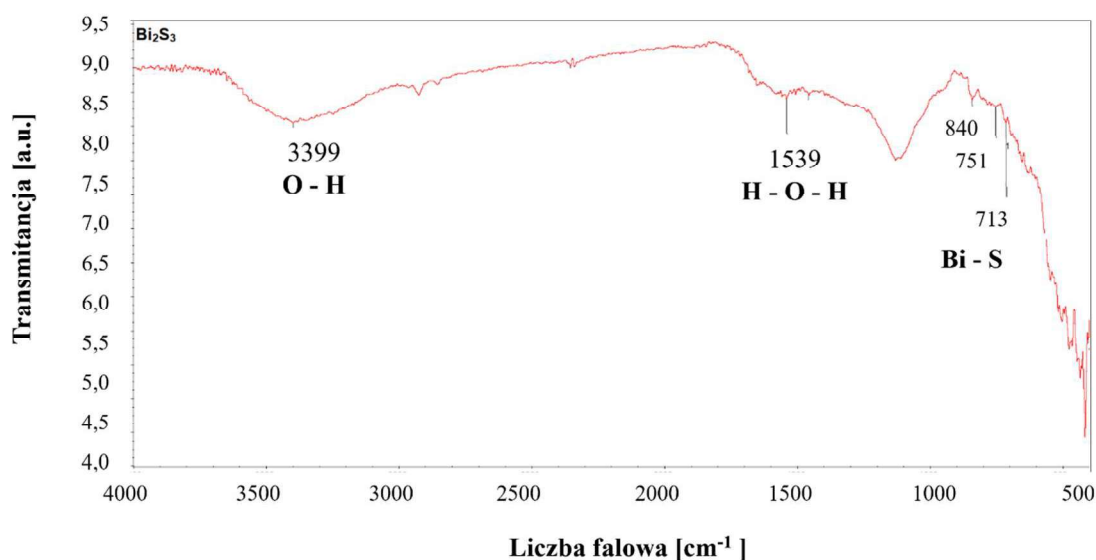
8.3. Badania nanocząstek siarczku bizmutu (III) - Bi₂S₃

Siarczek bizmutu (Bi₂S₃) jest związkiem chemicznym występującym w przyrodzie jako minerał bizmutyn w postaci szarych kryształów o gęstości 6,5g/cm³. W formie nanocząstek, siarczek bizmutu ma znacznie większą powierzchnię czynną, co zwiększa jego efektywność jako dodatek przeciwzużyciowy [101]. Nanocząstki Bi₂S₃ są cenione jako dodatek przeciwzużyciowy w cieczach chłodząco-smarujących podczas operacji obróbki skrawaniem metali z kilku powodów:

- nanocząstki Bi₂S₃ tworzą cienką warstwę na powierzchniach metalowych, co zmniejsza tarcie i zużycie narzędzi oraz obrabianych materiałów [101],
- siarczek bizmutu jest chemicznie stabilny, co oznacza że nie reaguje łatwo z innymi substancjami w cieczach chłodząco-smarujących, zachowując swoje właściwości przez dłuższy czas [101],

- podobnie jak inne związki bizmutu, siarczek bizmutu wykazuje właściwości antybakteryjne, co pomaga w utrzymaniu czystości cieczy chłodząco– smarujących [101],
- Bi_2S_3 charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną, co pozwala na jego skuteczne działanie wysokich temperaturach, typowych dla procesów obróbki skrawaniem [101].

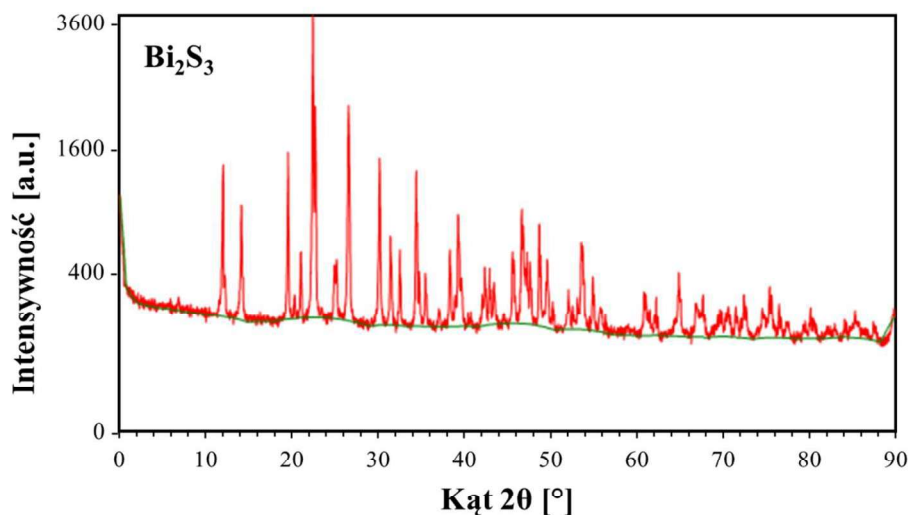
Na rysunku 44 zaprezentowano zarejestrowane widmo FTIR wykonane dla nanocząstek Bi_2S_3 .



Rys. 44. Widmo FTIR dla nanocząstek Bi_2S_3 .

W widmie FTIR badanych nanocząstek Bi_2S_3 występuje szerokie pasmo absorpcji przy 3399 cm^{-1} o silnej intensywności, które przypisuje się pasmu drgań rozciągających grupy hydroksylowej (O-H) [108]. Pasma przy 1539 cm^{-1} przypisuje się drganiom wiązania (H–O–H) [108]. Trzy piki przy 840, 751 i 713 cm^{-1} odpowiadają drganiom pasmowym pasma Bi-S [108,109]. Z przedstawionego widma FT-IR wynika, że nanocząstki Bi_2S_3 mają prawidłową strukturę chemiczną z charakterystycznymi wiązaniami Bi–S oraz obecnymi grupami –OH/H–O–H na powierzchni, typowymi dla nanomateriałów o dużej powierzchni właściwej.

Na rys. 45 przedstawiono piki dyfrakcyjne dla nanostruktur Bi_2S_3 przy $2\theta = 15,65^\circ$; $17,56^\circ$; $22,38^\circ$; $23,70^\circ$; $24,92^\circ$; $28,62^\circ$; $31,80^\circ$; $32,95^\circ$; $33,89^\circ$; $35,60^\circ$; $39,07^\circ$; $39,93^\circ$; $46,44^\circ$; $46,98^\circ$; $48,27^\circ$; $52,63^\circ$, co odpowiada odpowiednim płaszczyznom i jest zgodne ze wzorem odniesienia JCPDS nr 00-006-0333, który odpowiada sieci krystalograficznej o układzie rombowym o grupie przestrzennej: Pbnm , (62).



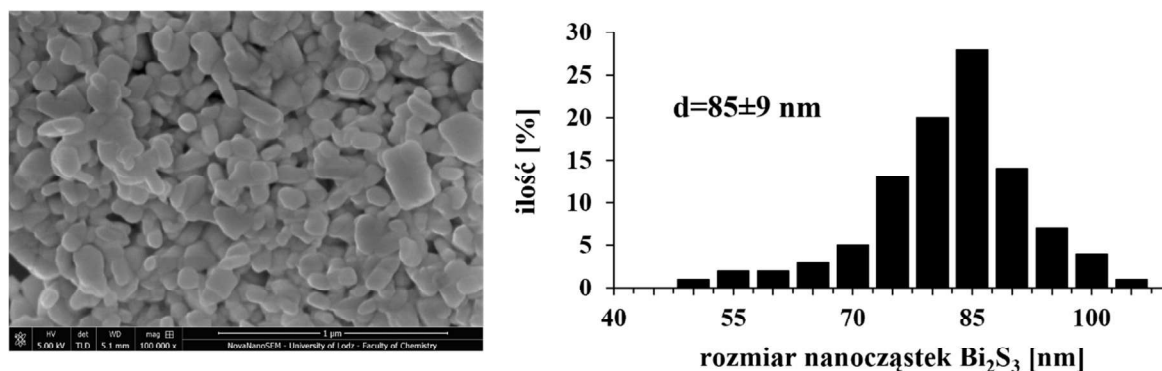
Rys. 45. Dyfraktogram proszkowy dla nanocząstek Bi_2S_3 .

Wielkość krystalitów, obliczona z równania Scherrera, mieści się w zakresie 37,9–76,8 nm. Wyniki zebrano w tabeli 11.

Tabela 11. Parametry struktury krystalicznej nanocząstek siarczku bizmutu.

Kąt 2θ [°]	h k l	Relatywna Intensywność [%]	FWHM [°2θ]	D _{hkl} [nm]
15,65	0 2 0	32,91	0,1299	61,70
17,56	1 2 0	21,03	0,1299	61,90
22,38	2 2 0	38,64	0,1082	74,90
23,70	1 0 1	10,59	0,1082	75,00
24,92	1 1 1	100	0,1082	75,20
28,62	2 3 0	56,74	0,2165	37,90
31,80	2 2 1	37,03	0,1082	76,30
32,95	3 0 1	13,64	0,1732	47,80
33,89	3 1 1	11,48	0,1082	76,80
35,60	2 4 0	29,48	0,1732	48,10
39,07	0 4 1	10,85	0,1732	48,70
39,93	1 4 1	17,40	0,1299	65,10
46,44	4 3 1	18,78	0,2165	39,90
46,98	1 5 1	9,600	0,1299	66,70
48,27	0 6 0	17,20	0,1299	67,00
52,63	3 1 2	12,45	0,2165	40,90

Morfologię cząstek proszku Bi_2S_3 przedstawiono na rysunku 46. Analiza SEM posłużyła do określenia rozkładu wielkości cząstek na podstawie około 200 nanostruktur.



Rys. 46. Obraz SEM i histogram rozkładu wielkości cząstek proszku Bi₂S₃.

Nanocząstki Bi₂S₃ tworzą nieregularne, płatkowate struktury, które tworzą aglomeraty. Zakres wielkości struktur jest szeroki, przy czym największa liczba zliczeń mieściła się w przedziale wielkości 60 – 100 nm. Przeprowadzona analiza wielkości wykazała, że wielkość cząstek (d) wynosi 85 ± 9 nm.

Wielkość rozmiarów nanostruktur uzyskane za pomocą technik XRD i SEM wynosi odpowiednio ($\sim 75 - 85$ nm). W przypadku techniki SEM uzyskuje się większe wartości, co wynika z faktu, że metoda ta rejestruje fizyczne cząstki, które mogą składać się z kilku krystalitów. Natomiast XRD odzwierciedla rozmiar pojedynczych krystalitów wyznaczony z poszerzenia refleksów dyfrakcyjnych. Obydwie techniki potwierdzają nanometrową skalę jednostek strukturalnych oraz charakterystyczną, płatkową morfologię Bi₂S₃.

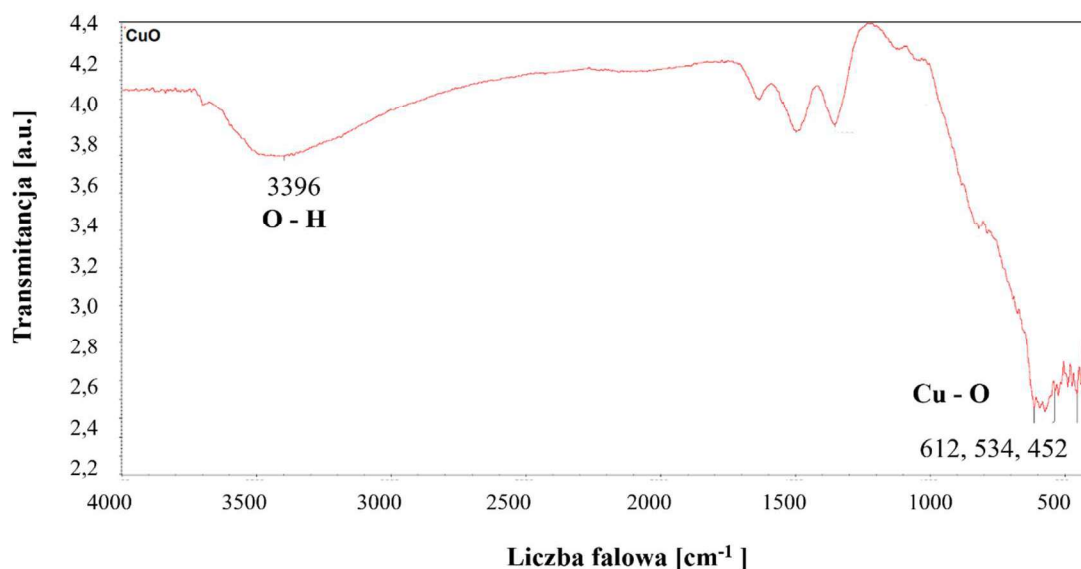
8.4. Badania nanocząstek tlenku miedzi (II) - CuO

Tlenek miedzi (II) (CuO) jest nieorganicznym związkiem chemicznym, w którym miedź występuje na II stopniu utlenienia. Jest to czarny proszek lub kryształy, które nie są rozpuszczalne w wodzie [112]. W formie nanocząstek tlenek miedzi ma znacznie większą powierzchnię czynną, co zwiększa jego efektywność jako dodatek przeciwzużyciowy. Nanocząstki CuO są cenione jako dodatek przeciwzużyciowy w cieczach chłodząco-smarujących podczas operacji obróbki skrawaniem metali z kilku powodów [113]:

- nanocząstki tlenku miedzi (II) tworzą cienką warstwę na powierzchniach metalowych, co zmniejsza tarcie i zużycie narzędzi oraz obrabianych materiałów [113],
- tlenek miedzi (II) charakteryzuje się dobrą przewodnością cieplną, co pomaga w efektywnym odprowadzaniu ciepła podczas obróbki skrawaniem [112],
- nanocząstki tlenku miedzi (II) wykazują właściwości antybakteryjne, co pomaga w utrzymaniu czystości cieczy chłodząco-smarujących [112],

– tlenek miedzi (II) jest chemicznie stabilny, co oznacza, że nie reaguje łatwo z innymi substancjami w cieczach chłodząco-smarujących, zachowując swoje właściwości przez dłuższy czas [112,113].

Na rysunku 47 zaprezentowano zarejestrowane widmo FTIR wykonane dla nanocząstek CuO.



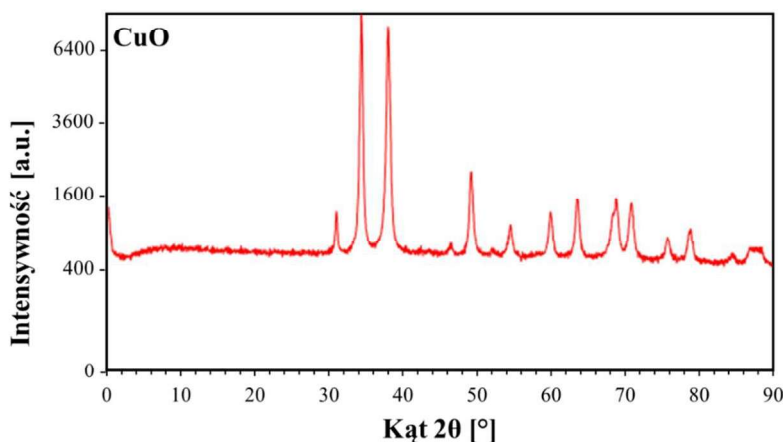
Rys. 47. Widmo FTIR dla nanocząstek CuO.

W widmie FTIR badanych nanocząstek CuO występuje szerokie pasmo absorpcji przy 3396 cm⁻¹ o silnej intensywności, które przypisuje się pasmu drgań rozciągających grupy hydroksylowej (O-H) [114]. Jest to spowodowane przez zaadsorbowane cząsteczki wody. Materiały nanokrystaliczne charakteryzują się bowiem bardzo dużym stosunkiem powierzchni do objętości, co sprzyja ich zdolności do wiązania wilgoci z otoczenia [114]. Trzy piki przy 612, 534 i 452 cm⁻¹ odpowiadają charakterystycznym drganiom rozciągającym wiązania Cu-O w CuO [114]. W widmie nanocząstek CuO obserwuje się pik przy 612 cm⁻¹, co jest charakterystyczne dla tworzenia wiązania Cu-O [115]. Ponadto nie zaobserwowano żadnego innego pików w zakresie od 605 do 660 cm⁻¹, co całkowicie wyklucza istnienie innej fazy, tj. Cu₂O [114].

Z analizy widma FTIR wynika, że badany materiał stanowi czystą jednoskośną fazę CuO, o czym świadczy obecność charakterystycznych pasm drgań Cu-O oraz brak sygnałów typowych dla innych faz, np. Cu₂O, co dodatkowo potwierdzono w analizie XRD.

Na rysunku 48 przedstawiono dyfraktogram uzyskany z pomiaru nanocząstek tlenku miedzi (II). Rys. 48 przedstawia piki dyfrakcyjne przy $2\theta = 35,50^\circ$; $38,69^\circ$; $48,64^\circ$; $61,52^\circ$;

66,22°; 68,04°, co odpowiada odpowiednim płaszczyznom i jest zgodne ze wzorem odniesienia JCPDS nr 00-045-0937, który odpowiada sieci krystalograficznej o układzie jednoskośnym o grupie przestrzennej: C2/c,(15).



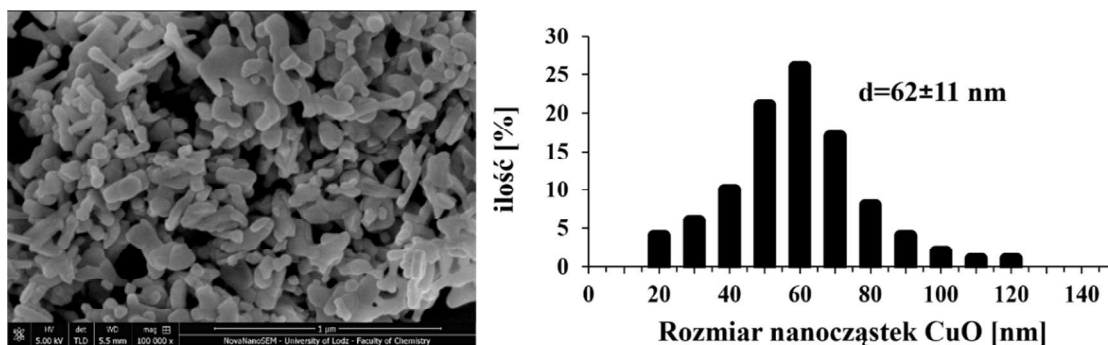
Rys. 48. Dyfraktogram proszkowy dla nanocząstek CuO.

Wielkość krystalitów CuO mieści się w zakresie od 24,6 do 48,6 nm. Wyniki badań dyfrakcyjnych zestawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Parametry struktury krystalicznej nanocząstek tlenku miedzi (II).

Kąt 2θ [°]	h k l	Relatywna Intensywność [%]	FWHM [°2θ]	D _{hkl} [nm]
35,50	0 0 2	100	0,2598	32,10
38,69	1 1 1	90,80	0,1732	48,60
48,64	-2 0 2	19,33	0,2381	36,60
61,52	-1 1 3	13,03	0,3464	26,70
66,22	-3 1 1	12,93	0,2598	36,50
68,04	-2 2 0	11,88	0,3897	24,60

Morfologię cząstek przedstawiono na rysunku 49 wraz z histogramem rozkładu wielkości określonym z analizy ~200 cząstek.



Rys. 49. Obraz SEM i histogram rozkładu wielkości cząstek proszku CuO.

Nanocząstki CuO charakteryzują się nieregularnym wydłużonym kształtem cząstek. Przeprowadzone pomiary wykazały, że otrzymane nanocząstki posiadały średnicę (d) rzędu $\sim 62 \pm 11$ nm, która została oszacowana na podstawie pomiaru ~ 200 losowo wybranych nanostruktur.

Uzyskane wyniki pomiarów technikami XRD i SEM wzajemnie się uzupełniają, ponieważ XRD określa rozmiar pojedynczej domeny krystalicznej, natomiast SEM rejestruje wymiary całych cząstek, które mogą składać się z jednego lub kilku krystalitów oraz wykazywać wydłużenie wynikające z ich morfologii. Zakresy uzyskanych wartości (XRD ok. ~ 32 nm, SEM ~ 62 nm) potwierdzają nanometryczny rozmiar cząstek CuO, a większe wymiary obserwowane w SEM wynikają z agregacji nanocząstek.

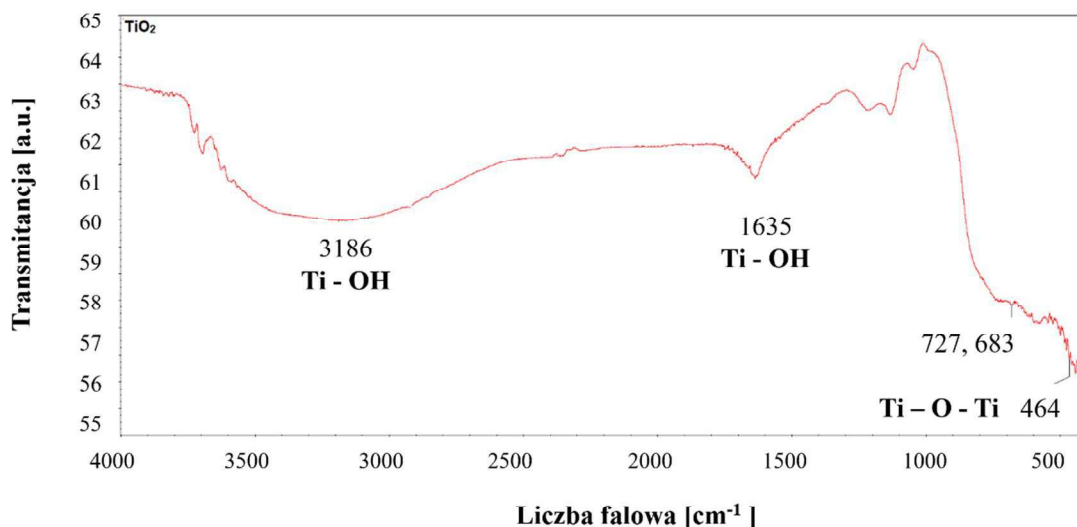
8.5. Badania nanocząstek tlenku tytanu (IV) - TiO_2

Dwutlenek tytanu (TiO_2) jest nieorganicznym związkiem chemicznym, w którym tytan występuje na IV stopniu utlenienia [118]. Jest to biały proszek lub kryształy, które nie są rozpuszczalne w wodzie [119]. W formie nanocząstek tlenek tytanu ma znacznie większą powierzchnię czynną, co zwiększa jego efektywność jako dodatek przeciwzużyciowy [120].

Nanocząstki TiO_2 są cenione jako dodatek przeciwzużyciowy w cieczach chłodząco-smarujących podczas operacji obróbki skrawaniem metali z kilku powodów:

- nanocząstki TiO_2 tworzą cienką warstwę na powierzchniach metalowych, co zmniejsza tarcie i zużycie narzędzi oraz obrabianych materiałów [120],
- nanocząstki TiO_2 mogą działać quasi-łożyskowo, dodatkowo stabilizując warstwę ochronną i rozpraszając obciążenia [156],
- dwutlenek tytanu jest chemicznie stabilny, co oznacza, że nie reaguje łatwo z innymi substancjami w cieczach chłodząco – smarujących, zachowując swoje właściwości przez dłuższy czas [118],
- nanocząstki TiO_2 wykazują właściwości antybakteryjne [118], co pomaga w utrzymaniu czystości cieczy chłodząco–smarujących,
- TiO_2 charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną, co pozwala na jego skuteczne działanie w wysokich temperaturach typowych dla procesów obróbki skrawaniem [119].

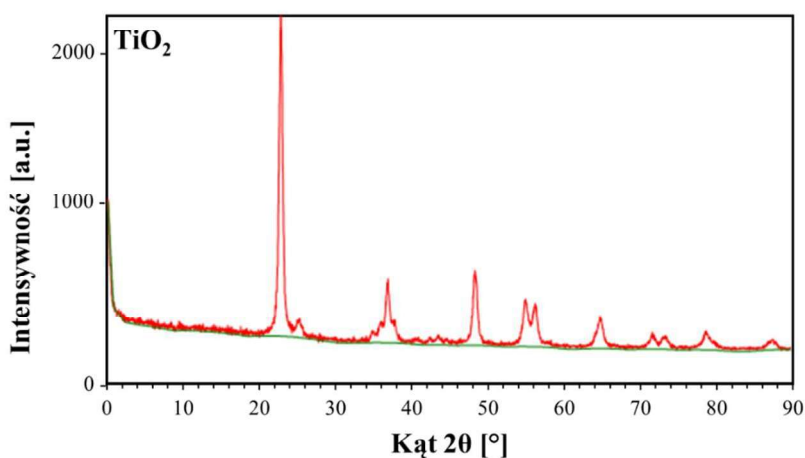
Na rysunku 50 zaprezentowano zarejestrowane widmo FTIR wykonane dla nanocząstek TiO_2 .



Rys. 50. Widmo FTIR dla nanocząstek TiO_2 .

W widmie FTIR badanych nanocząstek TiO_2 można zaobserwować szerokie pasmo absorpcji przy 3186 cm^{-1} o silnej intensywności, które przypisuje się pasmu drgań rozciągających grupy hydroksylowej (O-H) [157]. Pasmo przy 1635 cm^{-1} można przypisać zaadsorbowanym cząsteczkom wody na powierzchni TiO_2 . Natomiast trzy piki przy 727, 683 i 464 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązania Ti-O-Ti w TiO_2 , co jest zgodne i potwierdza się z wynikami prac [121,157,158]. Z analizy widma FTIR wynika, że badane nanocząstki TiO_2 wykazują charakterystyczne drgania Ti-O-Ti, co potwierdza obecność i czystość fazy TiO_2 odpowiadającej anatazowi.

Na rysunku 51 przedstawiono piki dyfrakcyjne dla TiO_2 przy $2\theta = 25,29^\circ$; $37,78^\circ$; $47,96^\circ$; $53,87^\circ$; $55,12^\circ$, co odpowiada odpowiednim płaszczyznom i jest zgodne ze wzorem odniesienia JCPDS nr 00-021-1272, który odpowiada sieci krystalograficznej typowej dla anatazu o układzie tetragonalnym o grupie przestrzennej: $I4_1/amd$, (141).



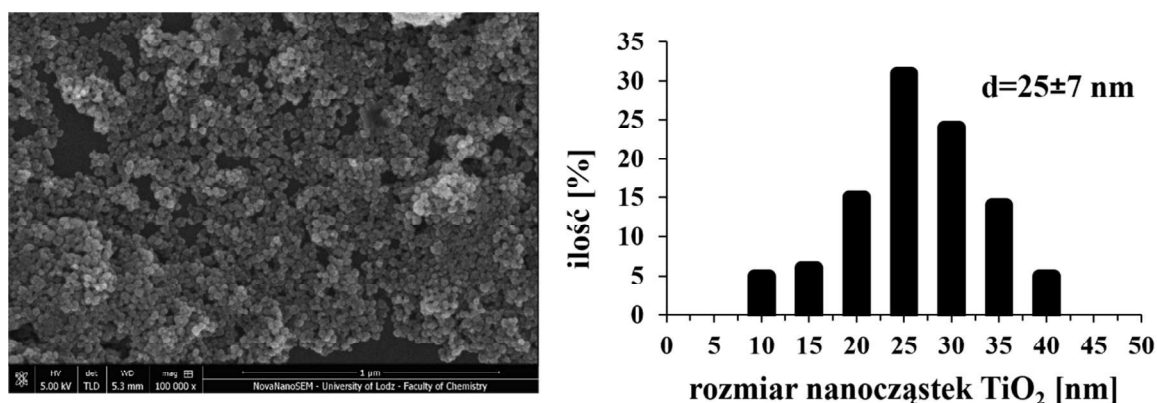
Rys. 51. Dyfraktogram proszkowy dla nanocząstek TiO_2 .

Wielkość krystalitów TiO_2 mieści się w zakresie od 18,8 do 28,9 nm. W tabeli 13 zestawiono wyniki badań dyfrakcyjnych wraz z płaszczyznami krystalograficznymi $\{hkl\}$ oraz obliczonymi wielkościami krystalitów dla nanocząstek dwutlenku tytanu.

Tabela 13. Parametry struktury krystalicznej nanocząstek dwutlenku tytanu.

Kąt 2θ [°]	h k l	Relatywna Intensywność [%]	FWHM [°2 θ]	D_{hkl} [nm]
25,29	1 0 1	100	0,2814	28,90
37,78	0 0 4	17,36	0,3031	27,70
47,96	2 0 0	21,25	0,433	20,10
53,87	1 0 5	13,59	0,3464	25,70
55,12	2 1 1	12,17	0,4763	18,80

Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego przeprowadzono pomiar wielkości cząstek proszku, a następnie wykreślono histogram prezentujący procentowy rozkład wielkości cząstek TiO_2 (rys. 52).



Rys. 52. Obraz SEM i histogram rozkładu wielkości cząstek proszku TiO_2 .

Zauważono, że cząstki dwutlenku tytanu występują w dużych, gęsto upakowanych skupiskach i charakteryzowały się regularnym kulistym kształtem. Przeprowadzone pomiary wykazały, że otrzymane nanocząstki posiadały średnicę (d) rzędu $\sim 25 \pm 7$ nm, która została oszacowana na podstawie pomiaru ~ 200 losowo wybranych nanostruktur.

Wartości rozmiarów krystalitów uzyskane z pomiarów techniką XRD (18,8–28,9 nm) mieszczą się w zakresie rozmiarów cząstek widocznych na podstawie pomiarów SEM ($\sim 25 \pm 7$ nm), co wskazuje, że struktura obserwowanych cząstek odpowiada pojedynczym krystalitom lub ich niewielkim aglomeratom.

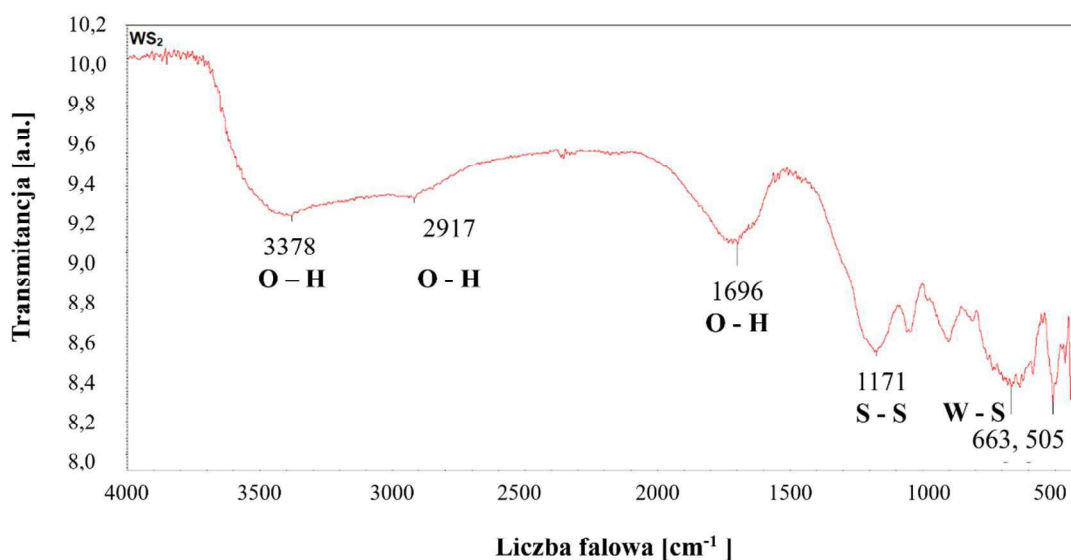
8.6. Badania nanocząstek siarczku wolframu (IV) - WS_2

Dwusiarczek wolframu (WS_2) to nieorganiczny związek chemiczny należący do grupy materiałów zwanych dichalkogenkami metali przejściowych [124]. Występuje naturalnie jako rzadki minerał wolframitu, który ma postać ciemnoszarej lub czarnej substancji stałej o metalicznym połysku [159]. W formie nanocząstek dwusiarczek wolframu ma znacznie większą powierzchnię czynną, co zwiększa jego efektywność jako dodatek przeciwzużyciowy [3].

Nanocząstki dwusiarczku wolframu są cenione jako dodatek przeciwzużyciowy ze względu na swoje wyjątkowe właściwości smarne i odporność na zużycie, a w tym w cieczach chłodząco-smarujących podczas operacji obróbki skrawaniem metali z kilku powodów:

- nanocząstki WS_2 tworzą cienką warstwę na powierzchniach metalowych, co zmniejsza tarcie i zużycie narzędzi oraz obrabianych materiałów [3],
- WS_2 jest chemicznie stabilny, co oznacza, że nie reaguje łatwo z innymi substancjami w cieczach chłodząco-smarujących, zachowując swoje właściwości przez dłuższy czas [124],
- WS_2 charakteryzuje się dobrą przewodnością cieplną, co pomaga w efektywnym odprowadzaniu ciepła podczas obróbki skrawaniem [125],
- WS_2 charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną, co pozwala na jego skuteczne działanie w wysokich temperaturach typowych dla procesów obróbki skrawaniem [125].

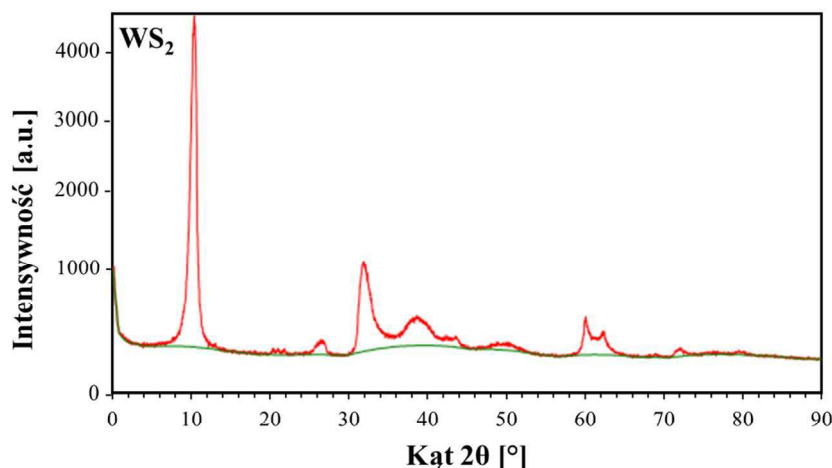
Na rysunku 53 zaprezentowano zarejestrowane widmo FTIR wykonane dla nanocząstek WS_2 .



Rys. 53. Widmo FTIR dla nanocząstek WS_2 .

W widmie FTIR badanych nanocząstek WS_2 można zaobserwować szerokie pasmo absorpcji przy 3378 i 2917 cm^{-1} o silnej intensywności, które przypisuje się pasmu drgań rozciągających grupy hydroksylowej (O-H) [126]. Pasmo przy 1696 cm^{-1} można przypisać zaadsorbowanej wodzie na powierzchni WS_2 [160]. Pasma przy 505 cm^{-1} wskazują na obecność pierwiastkowej siarki [127]. Pasma przy 663 i 1171 cm^{-1} odpowiadają odpowiednio wiązanom W-S i S-S, co jest zgodne i potwierdza się z wynikami pracy [161]. Z analizy widma FTIR wynika, że badane nanocząstki WS_2 zawierają na powierzchni grupy $-\text{OH}$ i zaadsorbowaną wodę, a ponadto wykazują charakterystyczne pasma odpowiadające wiązanom W-S, S-S oraz obecności siarki pierwiastkowej, co potwierdza skład chemiczny i strukturę materiału WS_2 .

Na rysunku 54 przedstawiono dyfraktogram uzyskany z pomiaru nanocząstek dwusiarczku wolframu. Dla WS_2 piki dyfrakcyjne zaobserwować można przy $2\theta = 14,37^\circ$; $32,87^\circ$; $33,17^\circ$; $39,47^\circ$; $58,39^\circ$, co odpowiada odpowiednim płaszczyznom i jest zgodne ze wzorem odniesienia JCPDS nr 00-008-0237, który odpowiada sieci krystalograficznej o układzie heksagonalnym o grupie przestrzennej: $P6_3/mmc$, (194).



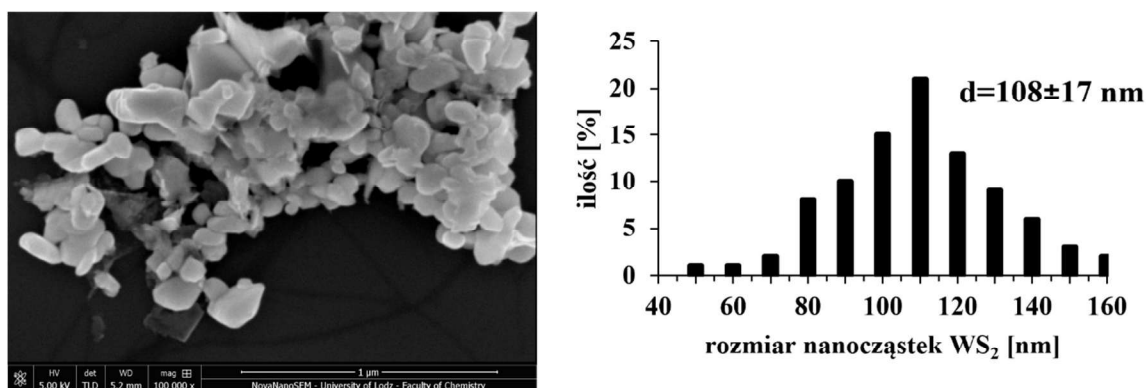
Rys. 54. Dyfraktogram proszkowy dla nanocząstek WS_2 .

Wielkość krystalitów WS_2 , obliczona z równania Scherrera (5), mieści się w zakresie od $9,7$ do $42,0\text{ nm}$. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Parametry struktury krystalicznej nanocząstek dwusiarczku wolframu.

Kąt 2θ [°]	h k l	Relatywna Intensywność [%]	FWHM [°2θ]	D_{hkl} [nm]
14,37	0 0 2	100	0,2381	33,60
32,87	1 0 0	26,71	0,2598	31,90
33,17	1 0 1	35,24	0,3464	23,90
39,47	1 0 3	11,26	0,8659	9,70
58,39	1 1 0	14,15	0,2165	42,00

Na rys. 55 przedstawiono obraz SEM i histogram wielkości cząstek WS₂.



Rys. 55. Obraz SEM i histogram rozkładu wielkości cząstek proszku WS₂.

Nanocząstki WS₂ charakteryzowały się nieregularnym kształtem o strukturze płatków, które tworzą aglomeraty. Zakres wielkości nanostruktur jest szeroki, przy czym największa liczba zliczeń mieściła się w przedziale wielkości 80–150 nm. Przeprowadzona analiza rozmiaru cząstek pozwala założyć, że wielkość cząstek (d) oszacowana na podstawie pomiaru ~200 losowo wybranych nanostruktur dwusiarczku wolframu wynosiła 108 ± 17 nm.

Rozmiary krystalitów WS₂ wyznaczone metodą XRD (9,7–42,0 nm) są wyraźnie mniejsze niż rozmiary cząstek obserwowanych za pomocą SEM (108 ± 17 nm), co wskazuje, że pojedyncze cząstki widoczne na obrazach SEM stanowią aglomeraty wielu mniejszych krystalitów.

9. Badania fizykochemiczne i stabilności nanopłynów

Kolejnym etapem badań było wyznaczenie odpowiedniego stężenia analizowanych nanocząstek w cieczach chłodząco-smarujących. W tym celu przeprowadzono badania fizykochemiczne dla wszystkich nanopłynów sporządzonych zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 6.4.

Dla nanopłynów na bazie nieemulgującego oleju z wodą (SN i HFN) badania obejmowały analizę parametrów gęstości, lepkości kinematycznej oraz napięcia powierzchniowego przy stężeniach zawartych w nich nanocząstek: 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1 i 0,15 %.

W przypadku nanopłynów na bazie oleju emulgującego z wodą, dla ich koncentratów (mineralny K1, półsyntetyczny K2 i syntetyczny K3) badania obejmowały analizę parametrów gęstości i lepkości kinematycznej przy stężeniach dodatku wzbogaconego o nanocząstki: 0; 0,5; 1,0 i 1,5 %.

Natomiast dla 10% emulsji (E1 – E3) sporządzonych (wg schematu rys. 23) na wodzie demineralizowanej z emulgujących koncentratów (K1 – K3), badania obejmowały analizę parametrów gęstości, lepkości kinematycznej, napięcia powierzchniowego, pH oraz przewodności elektrycznej przy stężeniach dodatku wzbogaconego o nanocząstki: 0; 0,05; 0,1 i 0,15 %.

Kluczowe dla oceny przydatności sporządzonych CCS z dodatkiem nanomateriałów było sprawdzenie czy uzyskane dyspersje są stabilne.

9.1. Badanie stabilności cieczy chłodząco-smarujących

Ocenę stabilności nanopłynów prowadzono poprzez obserwację osadzania (sedymentacji) nanomateriałów w otrzymanych CCS przez okres 4 tygodni, w podobny sposób jaki przeprowadzili autorzy Lee i Mudawar [162]. W tym celu otrzymane w podrozdziale 6.4 nanopłyny umieszczono w szklanych butelkach i szczelnie zamknięto na cały okres analizy badawczej. Prowadzono obserwację gromadzenia się osadów na dnie butelek, a także tworzenia się warstw zaglomerowanych nanocząstek w nanopłynach.

Uzyskane wyniki dla olejów nieemulgujących z wodą (SN i HFN) z dodatkiem nanomateriałów przedstawiono odpowiednio w tabeli 15.

Tabela 15. Ocena stabilności dodatku w postaci nanocząstek w olejach SN i HFN.

czas [ilość tygodni]	SN + NPs [% obj.]					HFN + NPs [% obj.]				
	0,025 %	0,05 %	0,075 %	0,1 %	0,15 %	0,025 %	0,05 %	0,075 %	0,1 %	0,15 %
0	p	p	p	p	p	p	p	p	P	p
1	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
2	p	p	p	p	n	p	p	p	p	p
3	p	p	p	p	n	p	p	p	p	n
4	p	p	n	n	n	p	p	n	n	n
<i>p – ocena pozytywna, n – ocena negatywna</i>										
<i>NPs – nanocząstki Ag, Bi₂O₃, Bi₂O₃, CuO, TiO₂, WS₂</i>										

Zaobserwowano, że nanopłyiny na bazie SN jak i HFN, w których zawarte jest $\leq 0,05\%$ obj. nanomateriałów są stabilne po ich przygotowaniu i w trakcie przechowywania. W przypadku nanopłynów o zawartości 0,075% obj. nanocząstek, opadanie nanocząstek zaobserwowano pomiędzy 3 a 4 tygodniem.

Z kolei w przypadku olejów emulgujących z wodą (koncentratów) istotną kwestią było otrzymanie w pierwszej kolejności stabilnego układu „surfaktant – nanocząstki” (krok 1), zgodnie ze schematem rys. 21, a następnie stabilnej dyspersji z koncentratem (krok 2). W tym celu do płynu bazowego 2-Heksylo-1-dekanol dodawano odpowiednio nanomateriały w ilości od 1 do 8% obj. i następnie przechowywano. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Ocena stabilności układów „surfaktant – nanomateriał”.

czas [ilość tygodni]	2 Heksylo 1-dekanol + NPs [% obj.]							
	1,0 %	2,0 %	3,0 %	4,0 %	5,0 %	6,0 %	7,0 %	8,0 %
0	+	+	+	+	+	+	+	+
1	+	+	+	+	+	+	+	o /w
2	+	+	+	+	+	+	+	o /w
3	+	+	+	+	+	+	o /w	o /w
4	+	+	+	+	+	o /w	o /w	o /w
+ ocena pozytywna								
o/w opadanie nanocząstek/widoczne na dnie/rozwarstwienie								
NPs – nanocząstki Ag, Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ , CuO, TiO ₂ , WS ₂								

Na podstawie obserwacji stwierdzono, że w układzie „heksylodekanol – nanomateriał”, w których zawarte jest $\leq 5\%$ obj. nanomateriałów są stabilne po ich przygotowaniu i w trakcie przechowywania. W przypadku układu o zawartości 6% obj. nanomateriałów opadanie

nanocząstek zaobserwowano po upływie 3 tygodni. Dlatego do dalszych badań wybrano układ „surfaktant – nanomateriał” o zawartości 5% obj. nanostruktur.

Następnie do sporządzonych koncentratów środków chłodząco-smarujących różniących się bazą olejową: mineralna (K1), półsyntetyczna (K2) oraz syntetyczna (K3), dodawano od 0,5 do 2% objętościowych układu „heksylodekanol – nanomateriał” (krok 2), a następnie poddawano je ocenie stabilności. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 17.

Tabela 17. Ocena stabilności dodatku układu „heksylodekanol – nanomateriał” zdyspergowanego w koncentratkach K1 – mineralnym, K2 – półsyntetycznym, K3 – syntetycznym.

czas [ilość tygodni]	K1 + układ „heksylodekanol -NPs” [% obj.]				K2 + układ „heksylodekanol -NPs” [% obj.]				K3 + układ „heksylodekanol -NPs” [% obj.]			
	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %
0	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
1	p	p	p	p	p	p	p	n	p	p	p	n
2	p	p	p	n	p	p	n	n	p	p	p	n
3	p	p	n	n	p	p	n	n	p	p	n	n
4	p	p	n	n	p	p	n	n	p	p	n	n
<i>p – ocena pozytywna, n – ocena negatywna</i> <i>NPs – nanocząstki Ag, Bi₂O₃, Bi₂O₃, CuO, TiO₂, WS₂</i>												

W wyniku obserwacji stwierdzono, że w dyspersjach wszystkich koncentratów 1% obj. dodatku „heksylodekanol – nanomateriał”, w którym zawartość nanostruktur wynosi 5% obj. nie powoduje, że nanostruktury opadają w okresie 4- tygodniowej obserwacji. W przypadku udziału dodatku w ilości 1,5% obj. stabilność wszystkich koncentratów jest zachowana przez tydzień, a w przypadku koncentratów K1 i K3 przez dwa tygodnie. Natomiast najbardziej stabilnym okazał się układ dodatek „heksylodekanol – nanomateriał” z koncentratem K1, gdyż w tym przypadku stabilność utrzymywała się przez 2 tygodnie przy 2% obj. stężeniu dodatku.

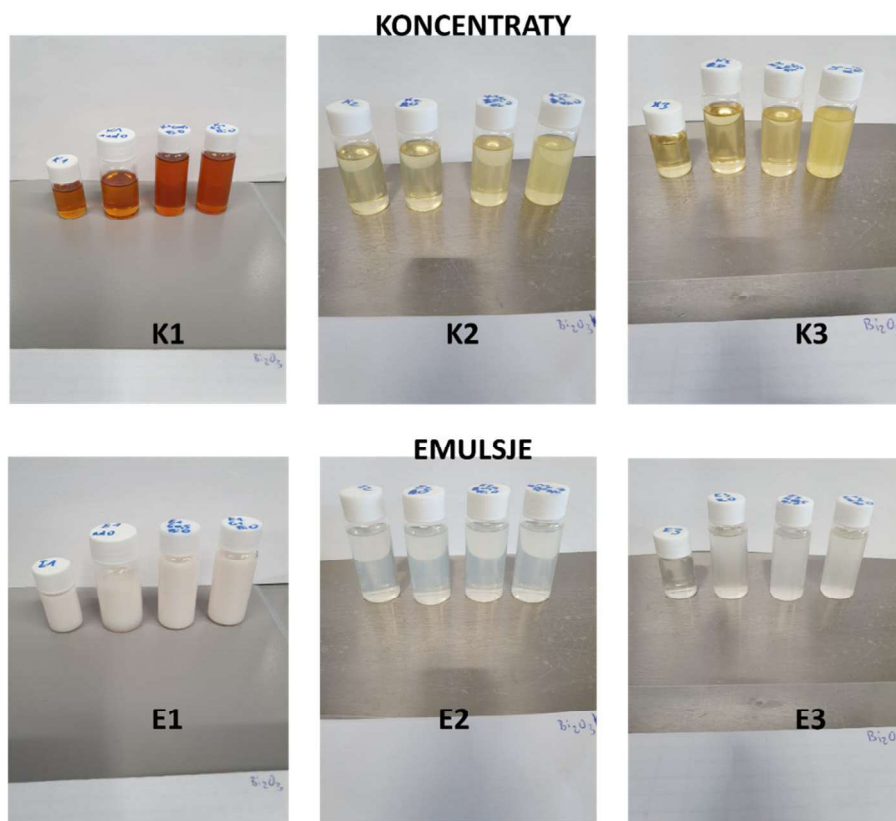
Natomiast testy stabilności sporządzonych emulsji E1-E3 na bazie koncentratów K1-K3 z dodatkiem układu „heksylodekanol – nanomateriał” podczas przechowywania przez 4 tygodnie, nie wykazały wytrącania się nanocząstek przy stosowanym stężeniu 0,05 % obj., co świadczy o ich dobrej stabilności. W tym celu przygotowane próbki koncentratów CCS rozcieńczono w stosunku 1:10 w wodzie demineralizowanej zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 23. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 18.

Tabela 18. Ocena stabilności dodatku układu „heksylodekanol – nanomateriał” zdyspergowanego w emulsjach E1 – mineralnym, E2 – półsyntetycznym, E3 – syntetycznym.

czas [ilość tygodni]	E1 emulsja 1:10 na bazie K1 + układ „heksylodekanol -NPs” [% obj.]				E2 emulsja 1:10 na bazie K2 + układ „heksylodekanol -NPs” [% obj.]				E3 emulsja 1:10 na bazie K3 + układ „heksylodekanol -NPs” [% obj.]			
	0,05 %	0,1 %	0,15 %	0,2 %	0,05 %	0,1 %	0,15 %	0,2 %	0,05 %	0,1 %	0,15 %	0,2 %
0	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
1	p	p	p	p	p	p	p	n	p	p	p	n
2	p	p	p	n	p	p	n	n	p	p	p	n
3	p	p	n	n	p	p	n	n	p	p	n	n
4	p	n	n	n	p	n	n	n	p	n	n	n

p – ocena pozytywna, n – ocena negatywna
NPs – nanocząstki Ag, Bi₂O₃, Bi₂O₃, CuO, TiO₂, WS₂

Na rysunku 56 przedstawiono wyniki analiz stabilności dla otrzymanych nanopłynów (koncentratów) wraz ze sporządzonymi 10 % emulsjami - mineralną (E1), półsyntetyczną (E2) i syntetyczną (E3) metodą stabilizacji sterycznej na przykładzie nanocząstek Bi₂O₃.



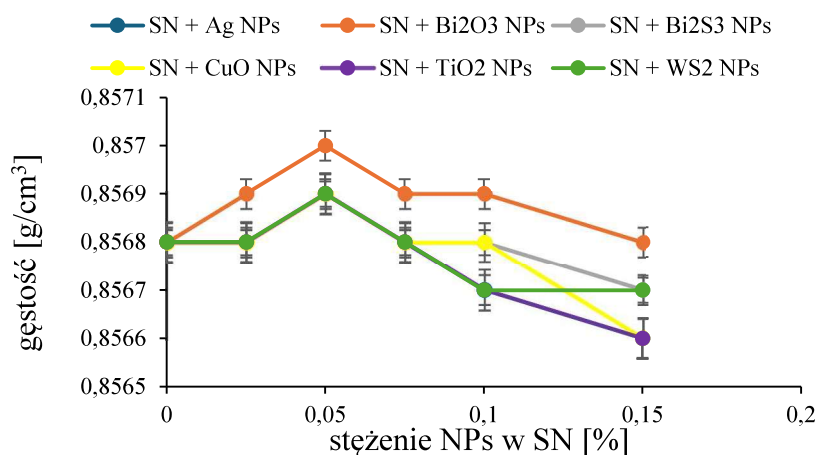
Rys. 56. Układy koncentrat K1 – mineralny, K2 – półsyntetyczny, K3 - syntetyczny–nanocząstki Bi₂O₃ oraz układy emulsja E1/E2/E3 – nanocząstki Bi₂O₃ otrzymane metodą stabilizacji sterycznej.

Ponadto w trakcie badań stabilności zarówno olejów nieemulgujących oraz koncentratów i z nich sporządzonych emulsji z i bez dodatku nanomateriałów, nanopłyny poddawano szerszej ilości analiz parametrów fizykochemicznych.

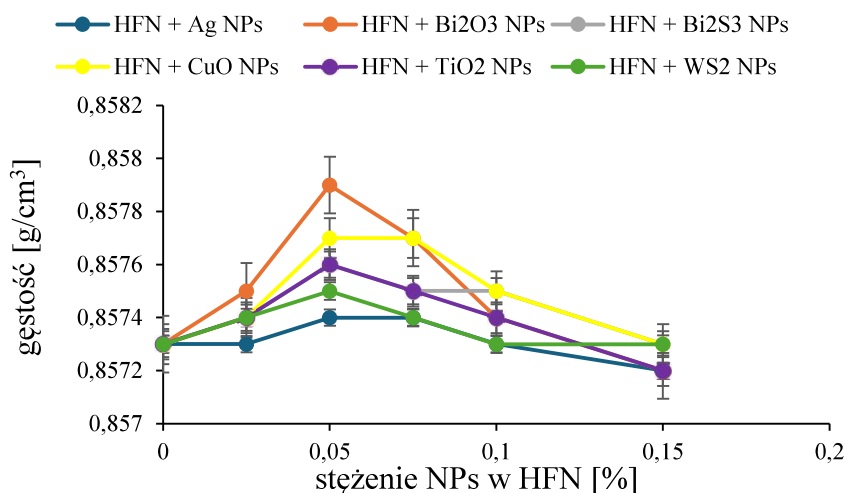
9.2. Badanie cieczy chłodząco-smarujących nieemulgujących z wodą na bazie oleju mineralnego (SN i HFN)

Na przedstawionych wykresach w przypadku obu olejów — SN (rys. 57a) i HFN (rys. 57b) — zależność gęstości od stężenia nanocząstek ma nieliniowy przebieg z wyraźnym stężeniem krytycznym 0,05%, przy którym osiągane są wartości maksymalne. Powyżej tej wartości (0,075–0,15%) gęstość systematycznie maleje z powodu przejścia od jednorodnej dyspersji do stanu sprzyjającego agregacji.

a)



b)



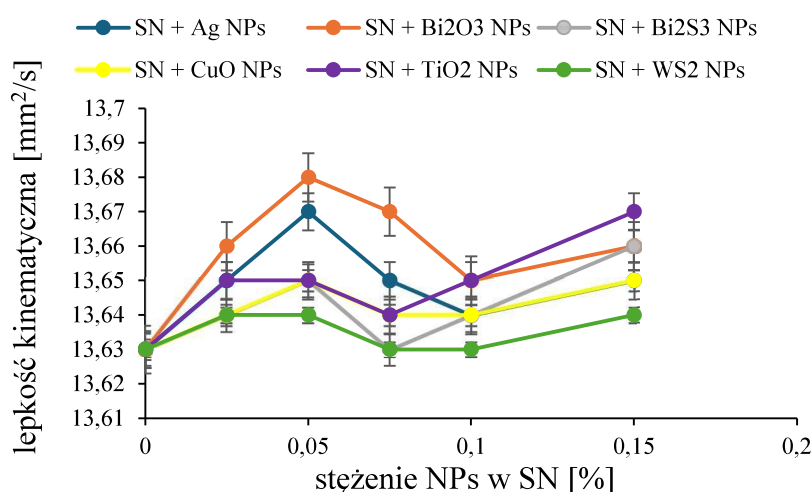
Rys. 57. Wpływ stężenia nanomateriałów na gęstość nanopłynu na bazie oleju a) SN i b) HFN.

W przypadku oleju SN wzrost gęstości od 0 do 0,05% obserwuje się dla wszystkich dodatków (Ag, Bi₂O₃, CuO, TiO₂, Bi₂S₃, WS₂), przy czym najsilniejszy efekt wykazuje Bi₂O₃ (związany z dużą gęstością własną i korzystnym rozproszeniem), a najslabszy – siarczki (Bi₂S₃, WS₂) oraz Ag. Maksima gęstości dla oleju SN przy stężeniu 0,05% mieszczą się w przedziale 0,8569–0,8570 g/cm³, natomiast minima przy 0,15% maleją do wartości ~0,8566–0,8567 g/cm³. Dla oleju HFN przebieg zmian gęstości jest podobny jak w SN, jednak wartości gęstości są ogólnie wyższe, co wynika z większej polarności oleju (zawartość ~65% oleju mineralnego w składzie) i lepszej stabilności z nanocząstkami. Maksimum gęstości przy stężeniu 0,05% wynosi ok. 0,8577–0,8578 g/cm³, a minimum przy 0,15% maleje do ok. 0,8571–0,8572 g/cm³. Różnica wartości maksymalnych między HFN a SN rzędu 0,0007–0,0008 g/cm³ potwierdza, że w oleju HFN nanocząstki (zwłaszcza Bi₂O₃, a także CuO i TiO₂) utrzymują stabilniejszą dyspersję i skuteczniej zagęszczają układ przy niskich stężeniach. Z kolei dla oleju SN większa niepolarność medium (100% olej mineralny) sprzyja aglomeracji powyżej stężenia krytycznego, co wyraźniej obniża wartość gęstości. Największy wzrost gęstości powoduje Bi₂O₃, najmniejszy — Bi₂S₃ i WS₂. Zaobserwowane, niewielkie wahania gęstości odzwierciedlają różnice w stabilności dyspersji poszczególnych nanomateriałów w SN i HFN.

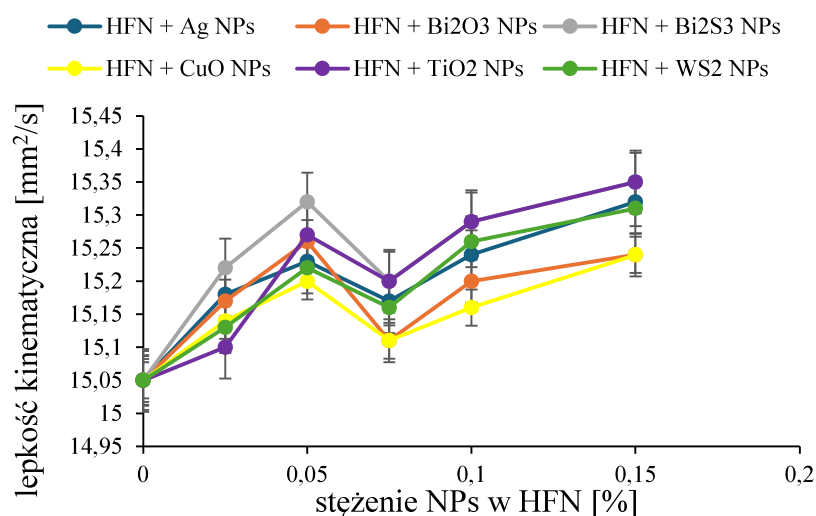
Zmiany lepkości kinematycznej w olejach SN i HFN (rys. 58) wykazują podobny, nieliniowy przebieg zależny od stężenia nanocząstek, z charakterystycznym punktem krytycznym w okolicach 0,05%, po którego przekroczeniu następuje odwrócenie tendencji. W oleju SN lepkość w zakresie od 0 do 0,05% rośnie dla wszystkich badanych dodatków (Ag, Bi₂O₃, CuO, TiO₂, Bi₂S₃, WS₂), przy czym największy wzrost obserwuje się dla Ag oraz Bi₂O₃. Maksymalne wartości lepkości przy 0,05% wynoszą ok. 13,66–13,69 mm²/s, w zależności od rodzaju nanocząstki. Po przekroczeniu tego stężenia lepkość zmniejsza się, osiągając minimum przy 0,075% (ok. 13,62–13,63 mm²/s), co wynika z osłabienia oddziaływań cząstki z cieczą i większej tendencji układu do tworzenia luźnych aglomeratów. W wyższym zakresie, powyżej 0,1%, lepkość ponownie rośnie — szczególnie w obecności TiO₂, Bi₂O₃ oraz Ag — co wskazuje, że przy większej liczbie nanocząstek ich udział w budowaniu oporu przepływu cieczy ponownie zaczyna dominować. W przypadku oleju HFN przebieg zmian lepkości jest podobny, jednak różnice między wartościami minimalnymi a maksymalnymi są bardziej wyraźne, a sama lepkość pozostaje wyższa niż w oleju SN. Do stężenia 0,05% lepkość wzrasta dla wszystkich dodatków, przy czym najsilniejszy efekt występuje w przypadku Bi₂S₃ oraz TiO₂. Maksima lepkości osiągają wartości ok. 15,23–15,32 mm²/s, a następnie w punkcie 0,075% następuje spadek (do ~15,08–15,12 mm²/s). Powyżej 0,1% lepkość ponownie wzrasta, szczególnie w obecności TiO₂ i WS₂, co świadczy o intensyfikacji oddziaływań

hydrodynamicznych i większym udziale nanocząstek w kształtowaniu przepływu cieczy. Olej HFN, dzięki większej polarności i obecności dodatków uszlachetniających, oddziałuje na nanocząstki silniej niż olej SN, co odzwierciedla się wyraźniejszą amplitudą zmian. Podsumowując, zarówno dla oleju SN, jak i HFN obserwuje się podobną zależność: wzrost lepkości do stężenia 0,05%, spadek przy 0,075% oraz ponowny wzrost powyżej 0,1%, przy czym siła tego efektu zależy od rodzaju nanocząstki oraz zgodności jej właściwości powierzchniowych z charakterem cieczy bazowej. Najbardziej reaktywne dodatki (Bi_2O_3 , TiO_2 , Bi_2S_3 , Ag) prowadzą do wyraźniejszych zmian lepkości, natomiast olej HFN wykazuje większą wrażliwość na obecność nanomateriałów niż SN, co wynika z jego odmiennej struktury molekularnej i wyższej polarności.

a)



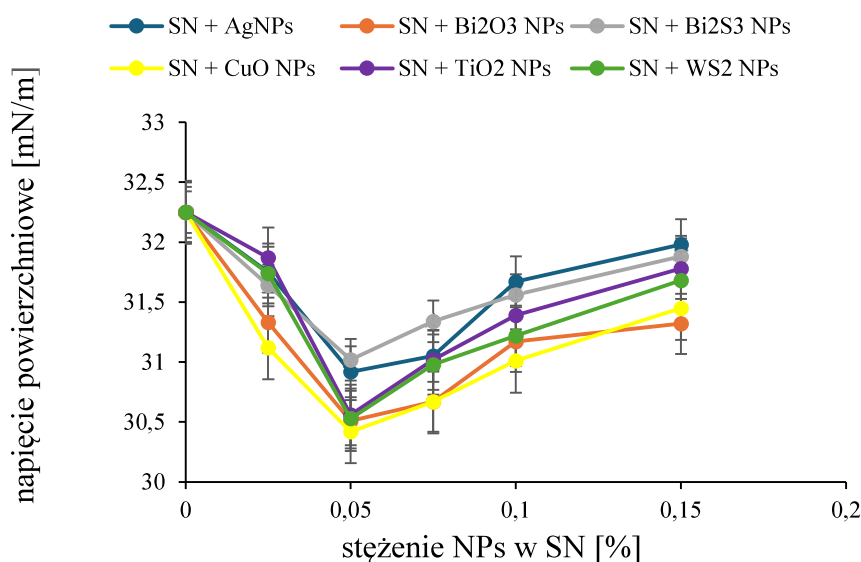
b)



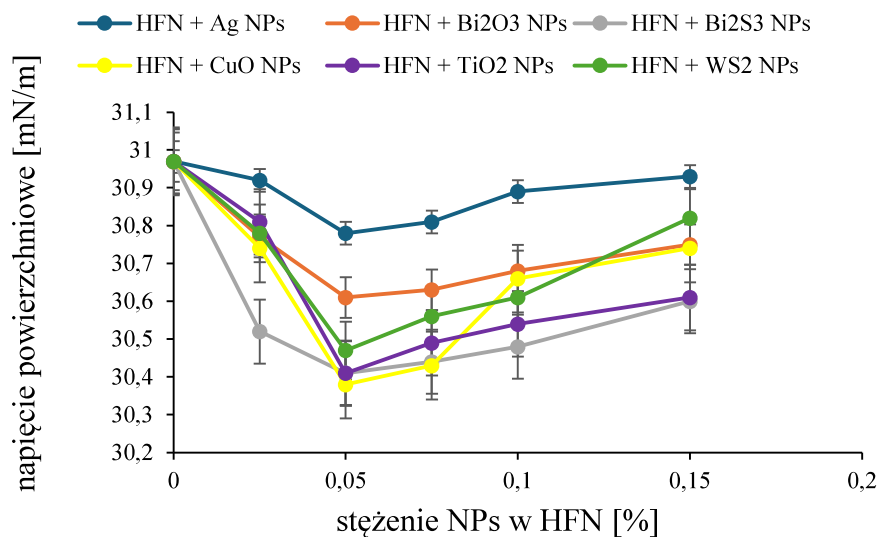
Rys. 58. Wpływ stężenia nanomateriałów na lepkość nanopłynu na bazie oleju a) SN i b) HFN.

Na przedstawionym rys. 59 w obu przypadkach olejów napięcie powierzchniowe maleje w zakresie 0–0,05%, osiągając minimum przy stężeniu około 0,05%, po czym w przedziale 0,075–0,15% ponownie rośnie.

a)



b)



Rys. 59. Wpływ stężenia nanomateriałów na napięcie powierzchniowe nanopłynów na bazie oleju a) SN i b) HFN.

Taki przebieg oznacza, że w przypadku niskich stężeń rozproszone, pojedyncze nanocząstki skutecznie modyfikują warstwę powierzchniową cieczy, a po przekroczeniu stężenia krytycznego coraz częściej tworzą agregaty, które słabiej oddziałują na granicę faz i redukują efekt obniżania napięcia. Dla oleju SN spadek napięcia powierzchniowego do punktu

krytycznego jest wyraźny dla wszystkich dodatków (Ag, Bi₂O₃, CuO, TiO₂, Bi₂S₃, WS₂), przy czym największe minima dotyczą CuO i WS₂, gdzie przy stężeniu 0,05% wartości oscylują odpowiednio ~30,3–30,6 mN/m (dla Ag bliżej ~31,0 mN/m, dla TiO₂ i Bi₂O₃ pośrednio, ~30,5–30,7 mN/m). Powyżej tej koncentracji napięcie wzrasta i przy 0,10–0,15% powraca do wartości ~31,2–32,0 mN/m, co odzwierciedla słabszą modyfikację powierzchni przez cząstki układające się w aglomeraty. Dla oleju HFN przebieg jest analogiczny, lecz amplituda zmian jest bardziej widoczna. Do 0,05% napięcie obniża się we wszystkich układach, z największymi minimami dla CuO, WS₂ i Bi₂S₃ (~30,45–30,55 mN/m), podczas gdy Ag powoduje najmniejsze obniżenie wartości. Po przekroczeniu stężenia 0,05% napięcie ponownie wzrasta i przy 0,10–0,15% osiąga ~30,7–31,0 mN/m, szczególnie w obecności WS₂ i TiO₂. Różnice między olejami SN a HFN wynikają głównie z większej polarności HFN oraz związanego z tym sposobu stabilizacji dyspersji. W HFN nanocząstki efektywniej kształtują warstwę powierzchniową przy niskich stężeniach, natomiast przy wyższych częściej łączą się, co ogranicza ich aktywność powierzchniową. W przypadku oleju SN zmiany są łagodniejsze, ale tendencja zmian pozostaje taka sama.

Zachowanie oleju SN dla wszystkich trzech analizowanych parametrów jednoznacznie wskazuje na osiągnięcie stężenia krytycznego na poziomie 0,05%. W tym punkcie zmienia się charakter oddziaływań nanocząstek z cieczą — odwraca się kierunek zmian gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego. Różnice między dodatkami (Ag, Bi₂O₃, CuO, TiO₂, Bi₂S₃, WS₂) wynikają przede wszystkim z ich polarności, masy właściwej i właściwości powierzchniowych, które determinują sposób współdziałania z niepolarną strukturą bazy SN oraz stabilność dyspersji. Dla oleju HFN zjawisko stężenia krytycznego ujawnia się szczególnie wyraźnie — prawdopodobnie z powodu większej polarności i odmiennego charakteru oddziaływań nanocząstek ze składnikami bazy (w tym z dodatkami uszlachetniającymi). Dzięki temu łatwo wyodrębnić punkt, w którym wpływ dodatku zmienia charakter z intensyfikującego na osłabiony. Poniżej 0,05% stężenia cząstki skutecznie wzmacniają efekt (zwiększają gęstość lub lepkość, obniżają napięcie), powyżej — częstsza aglomeracja i inne wspólne efekty działania cząstek zmniejszają ich skuteczność. Niezależnie od parametru, 0,05% stężenie nanomateriałów jest progiem funkcjonalnym regulującym odpowiedź obu układów. Bi₂O₃ należy do dodatków najsilniej zwiększających gęstość (oleju SN) i lepkość przy niskich stężeniach. CuO i TiO₂ wykazują wyraźny wpływ na lepkość i napięcie. WS₂ i Bi₂S₃ skutecznie obniżają napięcie przy niższej koncentracji (zwłaszcza w oleju HFN), zaś Ag zwykle wywołuje najmniejsze zmiany napięcia, ale może istotnie podnosić lepkość w oleju SN przy stężeniu 0,05%.

Wyniki potwierdzają, że rodzaj nanocząstki i dobór stężenia względem punktu krytycznego są kluczowe dla kontrolowania właściwości fizycznych nanopłynów, a charakter bazy (polarny - niepolarny) decyduje o skali i kierunku zmian występujących w układzie.

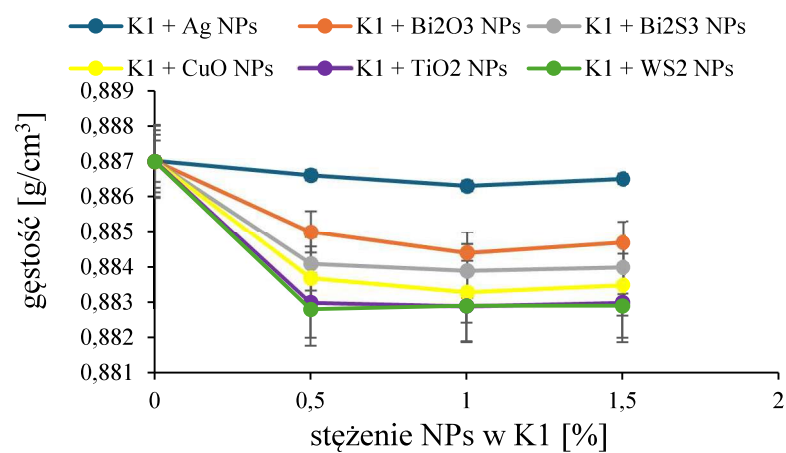
9.3. Badanie cieczy chłodząco-smarujących emulgujących z wodą na bazie oleju mineralnego (K1), półsyntetycznego (K2) i syntetycznego (K3)

Badania przeprowadzone dla koncentratów CCS wytworzonych na bazie oleju mineralnego K1, półsyntetycznego K2 oraz syntetycznego K3 obejmowały ocenę zmian gęstości w temperaturze 15°C oraz lepkości kinematycznej w temperaturze 40°C.

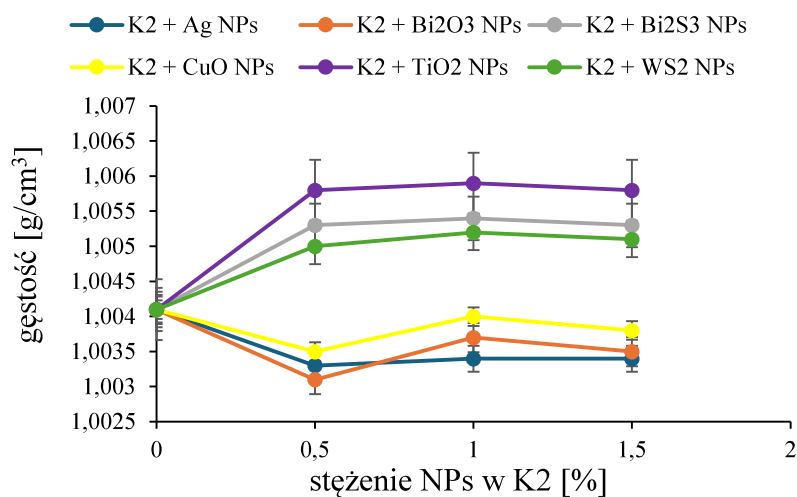
Rysunek 60 przedstawia wpływ stężenia nanocząstek na gęstość koncentratów. W K1 (baza mineralna rys. 60a) wartości początkowe gęstości są zbliżone dla wszystkich układów (ok. 0,8865–0,8868 g/cm³). Dodatek 0,5% każdej z nanocząstek powoduje obniżenie wartości gęstości, przy czym największy spadek dotyczy TiO₂, CuO i WS₂ (minimum w przedziale ~0,8828–0,8835 g/cm³), a mniejszy – Ag i Bi₂O₃ (ok. ~0,8848–0,8855 g/cm³). W wyższym zakresie stężeń, 1,0–1,5%, gęstość nieznacznie rośnie (dla większości dodatków do ~0,8838–0,8858 g/cm³), co wskazuje, że po przekroczeniu 0,5% zmienia się charakter oddziaływań cząstek z bazą. Układ przechodzi od osłabienia uporządkowania struktury (spadek) do częściowej stabilizacji (lekki wzrost). W K1 koncentracja 0,5% pełni zatem rolę stężenia krytycznego, po którym kierunek zmian ulega odwróceniu.

Dla koncentratu K2 (baza półsyntetyczna rys. 60b) wartość gęstości wyraźnie zależy od rodzaju nanomateriału i różni się od koncentratu K1. Dla Ag, Bi₂O₃ i CuO gęstość maleje już przy 0,5% (z poziomu początkowego ok. 1,0040 g/cm³ do ~1,0030–1,0035 g/cm³), a następnie przy 1,0–1,5% stabilizuje się lub lekko rośnie (do ~1,0033–1,0038 g/cm³). Ten przebieg – spadek przy 0,5%, a potem nieznaczny wzrost – wskazuje, że 0,5% działa tu jako stężenie krytyczne dla tych trzech dodatków. Odmienne zachowują się TiO₂, Bi₂S₃ i WS₂, gdzie już przy stężeniu 0,5% prowadzi u nich do wzrostu gęstości (do ~1,0055–1,0060 g/cm³ dla TiO₂ oraz ~1,0048–1,0055 g/cm³ dla Bi₂S₃/WS₂), a w zakresie stężeń 1,0–1,5% wartości utrzymują się na poziomie zbliżonym do maksimum (dla TiO₂ nawet ~1,0060–1,0063 g/cm³). Oznacza to lepszą kompatybilność powierzchniową TiO₂, Bi₂S₃ i WS₂ do półsyntetycznej bazy K2 oraz zdolność do wzmacniania lokalnego uporządkowania cieczy już od najniższych stężeń.

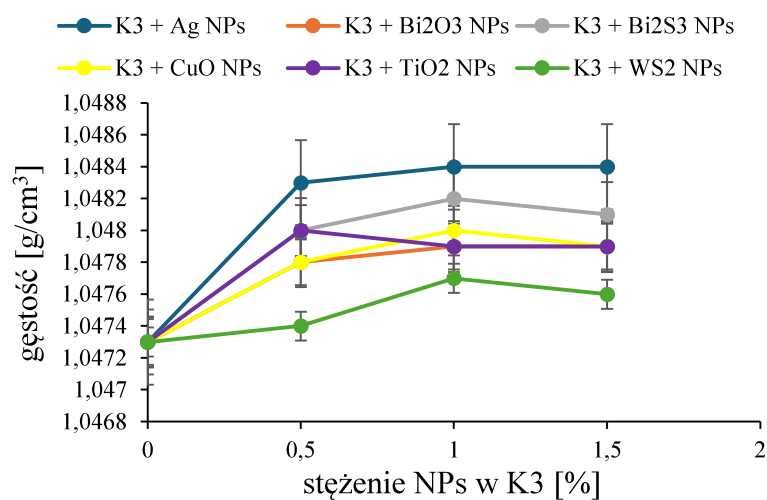
a)



b)



c)

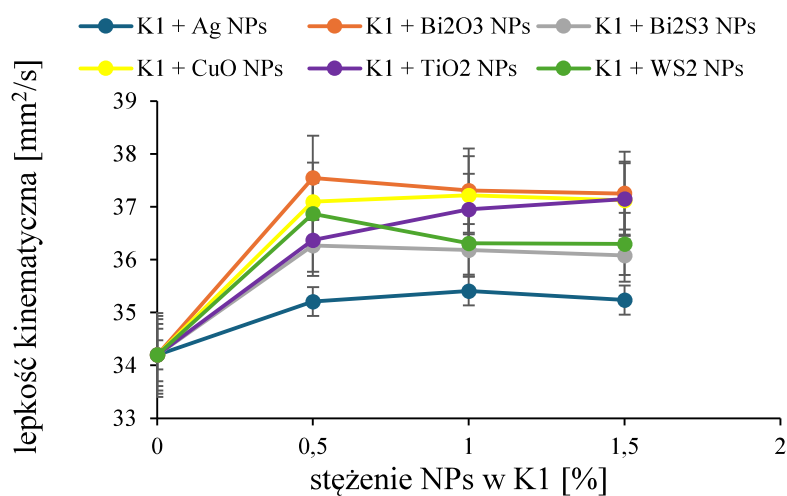


Rys. 60. Wpływ stężenia dodatku nanomateriałów na gęstość nanopłynu na bazie a) K1, b) K2 i c) K3.

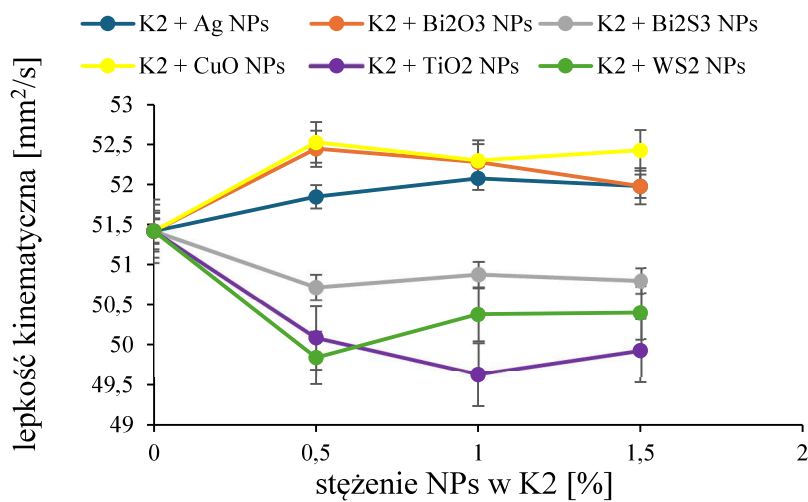
Koncentrat K3 (baza syntetyczna rys. 60c) oddziałuje w sposób najbardziej równomierny i przewidywalny, ponieważ jego faza bazowa jest bardziej polarna i chemicznie jednorodna niż w K1 i K2. Do stężenia 0,5% wszystkie dodatki zwiększają gęstość – z poziomu początkowego ok. 1,0473–1,0474 g/cm³ do ~1,0478–1,0484 g/cm³ (najwyżej dla Ag, ok. 1,0483–1,0484 g/cm³ oraz dla TiO₂ i Bi₂S₃, ok. 1,0480–1,0482 g/cm³). W zakresie 0,5–1,0% krzywe stabilizują się wokół wartości maksymalnych, a w 1,0–1,5% u większości dodatków pojawia się niewielki spadek (zwykle do ~1,0476–1,0480 g/cm³), z wyjątkiem Bi₂O₃ i TiO₂, dla których poziom pozostaje stabilny. W K3 stężenie 0,5% działa więc jako punkt równowagi, gdzie nie tyle wywołuje odwrócenie tendencji, co sygnalizuje przejście z fazy wyraźnego wzrostu do stanu stabilności.

Na rysunku 61 zaprezentowano zmiany lepkości kinematycznej koncentratów K1 – K3 z dodatkiem nanomateriałów. W koncentracie K1 (rys. 61a) lepkość wzrasta w całym zakresie od 0 do 1,0%, a najbardziej wyraźny wzrost widoczny jest dla Bi₂O₃ i TiO₂, których wartości przy 1,0% sięgają odpowiednio około 38,0 mm²/s i 37,0 mm²/s (przy wartości początkowej ~34,0 mm²/s). Pozostałe nanocząstki również podnoszą lepkość, lecz w mniejszym stopniu. Powyżej 1,0% trend wyhamowuje, a dla większości dodatków przy 1,5% notuje się już niewielki spadek (zwykle o ok. 0,2–0,4 mm²/s). Wyjątkiem jest TiO₂, które utrzymuje tendencję wzrostową. Oznacza to, że dla K1 1,0% pełni rolę stężenia granicznego, po którym dodatkowa ilość nanocząstek nie zwiększa już oporu wewnętrznego cieczy. W półsyntetycznym K2 (rys. 61b) reakcja układu zależy dużo silniej od rodzaju nanocząstki. W stężeniu 0,5% dodatki Ag, Bi₂O₃ i CuO wyraźnie zwiększają lepkość (z wartości początkowej ok. 51,3 mm²/s do ~52,0–52,6 mm²/s), co wskazuje, że materiały te silnie oddziałują z polarnymi składnikami bazy. Przeciwny trend obserwuje się dla TiO₂, WS₂ i Bi₂S₃, dla których przy 0,5% lepkość zmniejsza się (nawet do ~49,8–50,2 mm²/s). Dopiero przy 1,0–1,5% lepkość tych trzech układów zaczyna wzrastać, osiągając poziom ~50,8–51,5 mm²/s. W K2 stężenie krytyczne nie jest jednoznaczne. Dla Ag, Bi₂O₃ i CuO można go łączyć z 0,5%, natomiast dla TiO₂, Bi₂S₃ i WS₂ bardziej odpowiada mu zakres 0,5–1,0%. W syntetycznym K3 (rys. 61c) przy stężeniu 0,5% większość dodatków powoduje wzrost lepkości z ok. 10,1 mm²/s do ~10,3–10,6 mm²/s, szczególnie w przypadku Bi₂O₃, które osiąga najwyższe wartości. W zakresie 0,5–1,0% lepkość nadal rośnie dla większości nanocząstek (np. Bi₂O₃ osiąga ~10,6–10,7 mm²/s), natomiast dla CuO maleje. Dopiero w przedziale 1,0–1,5% u większości dodatków pojawia się spadek lepkości, a dla CuO przechodzi z tendencji malejącej w rosnącą.

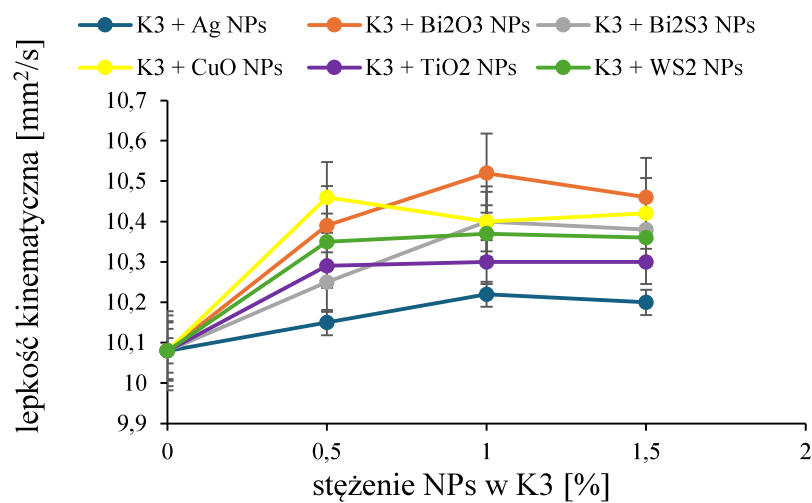
a)



b)



c)



Rys. 61. Wpływ stężenia dodatku nanomateriałów na lepkość nanopłynu na bazie a) K1, b) K2 i c) K3.

Dla koncentratu K3 stężenie 1,0% można więc interpretować jako punkt zmiany charakteru oddziaływań, po którym układ zaczyna wracać do bardziej stabilnego stanu.

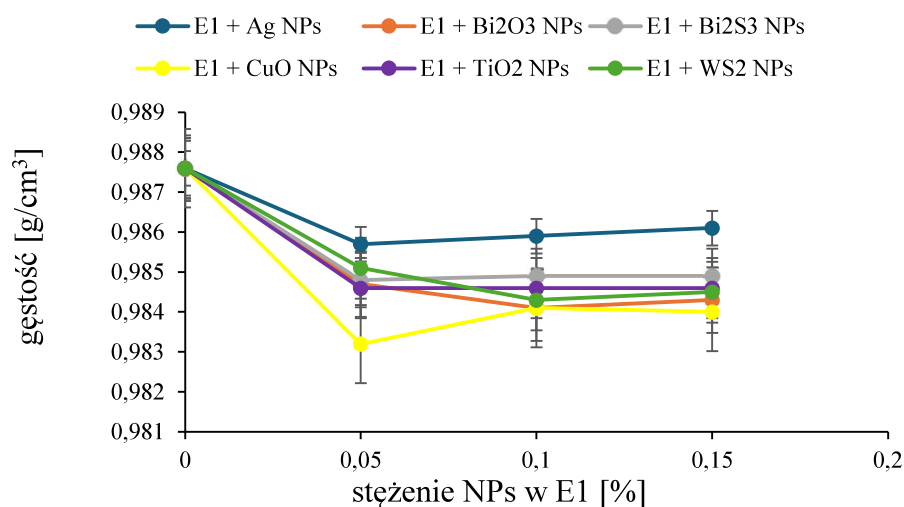
Podsumowując, różne lepkości bazowe ($K1 \approx 34 \text{ mm}^2/\text{s}$, $K2 \approx 51 \text{ mm}^2/\text{s}$, $K3 \approx 10 \text{ mm}^2/\text{s}$) oznaczają, że ten sam przyrost bezwzględny daje różny efekt procentowy — w K3 jest bardziej widoczny, a w K2 słabszy — dlatego dobór nanocząstki i stężenia należy zawsze oceniać w kontekście bazy. Lepkość koncentratów K1 i K2 wykazuje wyraźne stężenia graniczne, lecz ich położenie i kierunek zmian zależą od rodzaju nanocząstki i polarności bazy. W przypadku K1 lepkość zawsze rośnie do 1,0%, dla wszystkich dodatków, najsilniej dla Bi_2O_3 i TiO_2 , po czym przy 1,5% lekko maleje (z wyjątkiem TiO_2 , które utrzymują wzrost). W przypadku K2 przebieg zależy od materiału: Ag, Bi_2O_3 i CuO zwiększają lepkość już przy 0,5%, natomiast TiO_2 , WS_2 i Bi_2S_3 obniżają ją przy 0,5%, a dopiero powyżej 1,0% notują stopniowy wzrost. Natomiast w przypadku K3, dzięki większej polarności i jednorodności, obserwowane są stabilne zmiany — lepkość z większością dodatków (w tym Bi_2O_3 , TiO_2 , Ag, WS_2 , Bi_2S_3) rośnie do 1,0%, a później nieznacznie obniża się, co świadczy o przewidywalnym mechanizmie oddziaływań w syntetycznej fazie bazowej.

Różnice między koncentratami wynikają przede wszystkim z polarności i jednorodności bazy. Im bardziej polarna i jednorodna jest faza (jak w K3), tym reakcja na wzrost stężenia nanocząstek jest bardziej przewidywalna i stabilna. W bazie mineralnej (K1) oraz częściowo w półsyntetycznej (K2) łatwiej o zmianę charakteru oddziaływań w pobliżu stężenia 0,5%, co przekłada się na wyraźne odwrócenia tendencji zmian parametrów.

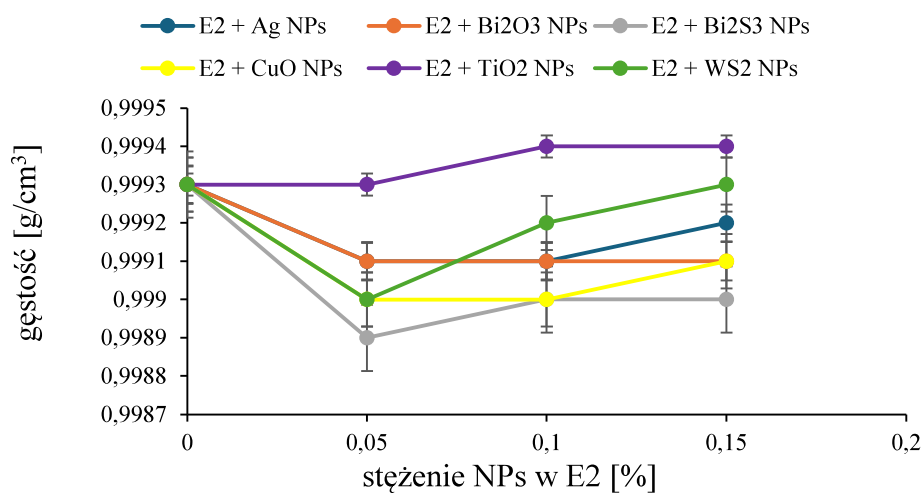
9.4. Badanie emulsji chłodząco-smarujących na bazie oleju mineralnego (E1), półsyntetycznego (E2) oraz syntetycznego (E3)

Kolejnym etapem badań, wykorzystując koncentraty K1 – K3, przygotowano emulsje 10% oznaczone jako E1 – E3. Dla tych układów wykonano pomiary obejmujące gęstość, lepkość kinematyczną, napięcie powierzchniowe, pH oraz przewodność elektryczną. Po rozcieńczeniu koncentratów do 10% otrzymano układy E1–E3, których zachowanie pozostawało spójne z wynikami dla koncentratów K1–K3, jednak zmiany stały się wyraźniejsze ze względu na większą podatność emulsji na oddziaływania nanocząstek. W emulsji mineralnej E1, powstałej na bazie najmniej polarnego koncentratu K1, wszystkie nanocząstki powodowały obniżenie gęstości w stężeniu 0,05%, co widoczne jest na rys. 62a. Wartość ta stanowi punkt krytyczny, w którym gęstość osiąga minima od $\approx 0,9830 \text{ g/cm}^3$ dla CuO – będącego najniższą wartością, poprzez $\approx 0,9845$ – $0,9852 \text{ g/cm}^3$ dla Bi_2S_3 , TiO_2 , WS_2 , aż po $\approx 0,9855 \text{ g/cm}^3$ dla Ag i Bi_2O_3 .

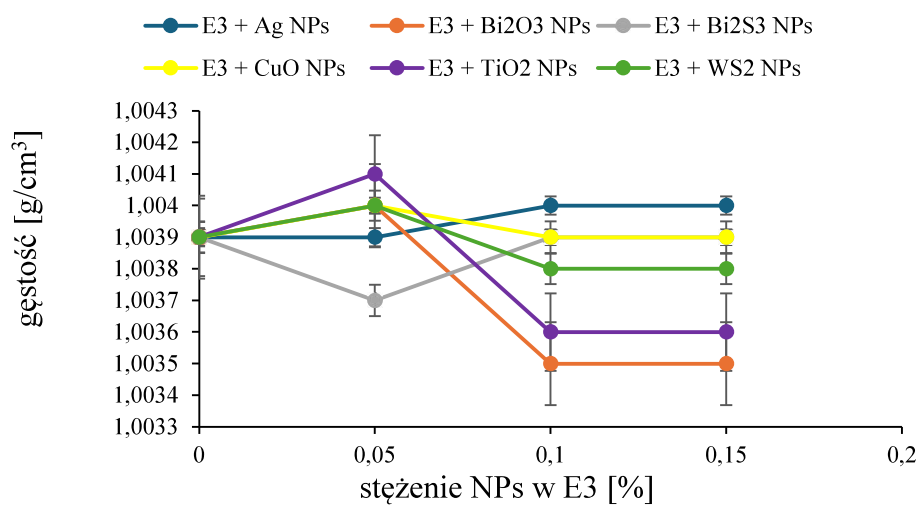
a)



b)



c)



Rys. 62. Wpływ stężenia dodatku nanomateriałów na gęstość nanopłynu na bazie a) E1, b) E2 i c) E3.

Największe obniżenie gęstości generuje CuO, co pozostaje w pełni zgodne z jego zachowaniem w koncentracie K1 i potwierdza największą tendencję do agregacji w środowisku mineralnym. Powyżej 0,05% krzywe gęstości stabilizują się lub nieznacznie rosną do poziomu $\approx 0,985\text{--}0,987\text{ g/cm}^3$ przy 0,15%, zachowując zgodność z charakterem bazy K1.

W emulsji półsyntetycznej E2 również obserwuje się charakterystyczne minimum gęstości w stężeniu 0,05% (rys. 62b). Początkowa gęstość układu wynosi około $0,9992\text{--}0,9993\text{ g/cm}^3$, natomiast w punkcie krytycznym maleje do $\approx 0,9989\text{ g/cm}^3$ dla Bi_2S_3 , $\approx 0,9990\text{ g/cm}^3$ dla CuO oraz $\approx 0,9991\text{--}0,9992\text{ g/cm}^3$ dla pozostałych nanocząstek. Największe obniżenie wartości – podobnie jak w koncentracie K2 – odnotowano dla CuO, co potwierdza ich ograniczoną kompatybilność z częściowo polarnym układem półsyntetycznym. W zakresie 0,1–0,15% emulsja E2 wykazuje wzrost gęstości, szczególnie wyraźny dla TiO_2 ($\approx 0,99935\text{--}0,99945\text{ g/cm}^3$) oraz WS_2 ($\approx 0,99925\text{--}0,99930\text{ g/cm}^3$). Powyżej punktu krytycznego różnice między nanocząstkami stają się bardziej widoczne niż w E1, co wskazuje na selektywny charakter bazy półsyntetycznej, której wpływ zależy w większym stopniu od polarności i charakteru powierzchni nanocząstek. Zjawisko to sprzyja zwiększonej zdolności nanomateriałów do adsorpcji wody, co potwierdzają pomiary widm FTIR, wykazujące wyraźne pasmo rozciągające grupy hydroksylowej (O–H).

Odmienne przebieg obserwuje się w przypadku emulsji syntetycznej E3, opartej na silnie polarnej bazie K3. W stężeniu 0,05% pojawia się maksimum gęstości (rys. 62c), przeciwnie niż w E1 i E2. Początkowa gęstość ($\approx 1,0040\text{ g/cm}^3$) wzrasta do $\approx 1,0042\text{--}1,0043\text{ g/cm}^3$ dla TiO_2 – co stanowi najwyższy wzrost w całym układzie – oraz do $\approx 1,0041\text{ g/cm}^3$ dla Ag i CuO. Dla Bi_2S_3 wartość zmienia się nieznacznie i pozostaje blisko poziomu wyjściowego, natomiast Bi_2O_3 wykazuje nieznaczny wzrost. Po przekroczeniu 0,05% kierunek zmian odwraca się i przy stężeniu 0,1% wartość gęstości maleje, szczególnie dla Bi_2O_3 ($\approx 1,0035\text{--}1,0036\text{ g/cm}^3$) oraz TiO_2 ($\approx 1,0037\text{--}1,0038\text{ g/cm}^3$), po czym stabilizuje się w zakresie $1,0036\text{--}1,0039\text{ g/cm}^3$ przy stężeniu 0,15%. Układ syntetyczny, podobnie jak koncentrat K3, wykazuje tendencję do szybkiej stabilizacji i silnej odpowiedzi na polarne nanocząstki, czego najlepszym przykładem jest TiO_2 .

Wszystkie trzy emulsje wykazują wspólne stężenie krytyczne: 0,05%, jednak charakter ekstremów różni się w zależności od polarności bazy. W emulsjach mineralnych i półsyntetycznych (E1, E2) jest to minimum, natomiast w emulsji syntetycznej (E3) – maksimum wartości gęstości. Charakter ekstremum wynika wprost z właściwości koncentratów K1–K3, potwierdzając zgodność zachowania nanocząstek przed i po rozcieńczeniu w wodzie demineralizowanej. Nanocząstki CuO – zarówno w K1, K2, jak

i w emulsjach E1 i E2 – generują największe obniżenia gęstości, natomiast silnie polarne TiO_2 w koncentracji K3 oraz emulsji E3 prowadzą do największych wzrostów. Jednoznacznie wskazuje to, że różnice pomiędzy emulsjami wynikają przede wszystkim z polarności baz oraz zgodności nanomateriałów z fazą ciągłą, a obserwowane efekty w emulsjach są bezpośrednim odzwierciedleniem właściwości koncentratów, z których zostały przygotowane.

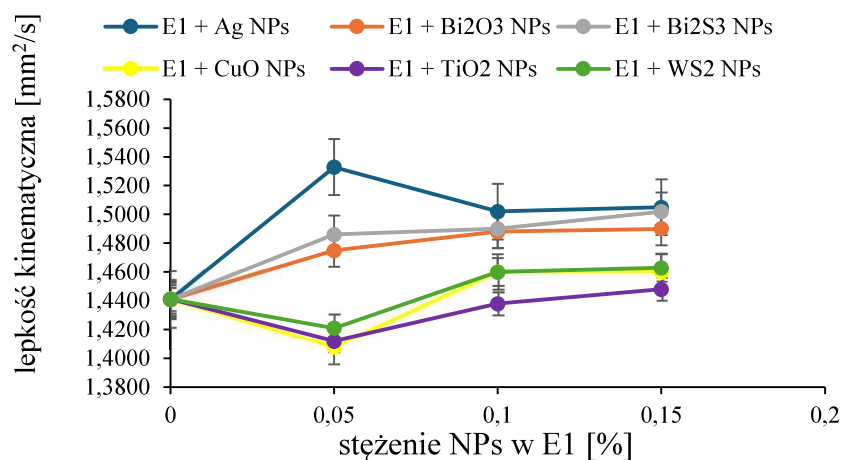
Z kolei zależność lepkości kinematycznej emulsji E1–E3 od stężenia nanomateriałów przedstawiono na rys. 63. Lepkość emulsji w temperaturze 20 °C, wykazuje wyraźną zależność od polarności koncentratów K1–K3, z których układy te zostały przygotowane. Emulsja E1, oparta na najmniej polarnej bazie mineralnej K1 (o zawartości ~50% obj. oleju mineralnego), charakteryzuje się największym zróżnicowaniem zachowania przy niskich stężeniach nanocząstek. W zakresie do 0,05%, będącym punktem krytycznym, lepkość wzrasta dla nanocząstek Ag ($\approx 1,53\text{--}1,54\text{ mm}^2/\text{s}$), Bi_2O_3 ($\approx 1,47\text{--}1,49\text{ mm}^2/\text{s}$) oraz Bi_2S_3 ($\approx 1,48\text{--}1,49\text{ mm}^2/\text{s}$), natomiast wyraźnie maleje dla CuO ($\approx 1,405\text{--}1,420\text{ mm}^2/\text{s}$), TiO_2 ($\approx 1,41\text{--}1,42\text{ mm}^2/\text{s}$) i WS_2 ($\approx 1,42\text{--}1,43\text{ mm}^2/\text{s}$) względem wartości początkowej ok. $1,45\text{ mm}^2/\text{s}$ (rys. 63a). Po przekroczeniu tego stężenia wszystkie układy dążą do wzrostu lepkości, która w zakresie 0,1–0,15% stabilizuje się na poziomie $\approx 1,47\text{--}1,50\text{ mm}^2/\text{s}$, co wskazuje na dominujący wpływ rosnącego udziału nanocząstek.

W emulsji E2, powstałej na bazie półsyntetycznego koncentratu K2 (o zawartości ~25% obj. oleju mineralnego), wartości lepkości początkowej ($\approx 1,10\text{--}1,12\text{ mm}^2/\text{s}$) zmieniają się w sposób bardziej selektywny (rys. 63b). W stężeniu krytycznym 0,05% najwyższy wzrost obserwuje się dla Bi_2S_3 ($\approx 1,18\text{--}1,19\text{ mm}^2/\text{s}$), podczas gdy Ag, Bi_2O_3 i TiO_2 podnoszą lepkość jedynie do $\approx 1,115\text{--}1,13\text{ mm}^2/\text{s}$. Jediną nanocząstką powodującą spadek w tym zakresie jest CuO ($\approx 1,095\text{--}1,10\text{ mm}^2/\text{s}$). W stężeniu 0,1% lepkość maleje dla Bi_2S_3 i TiO_2 , lecz rośnie dla pozostałych nanocząstek, a w zakresie 0,1–0,15% wszystkie układy stopniowo zwiększają lepkość do $\approx 1,13\text{--}1,15\text{ mm}^2/\text{s}$, zgodnie z typowym zachowaniem układu półsyntetycznego.

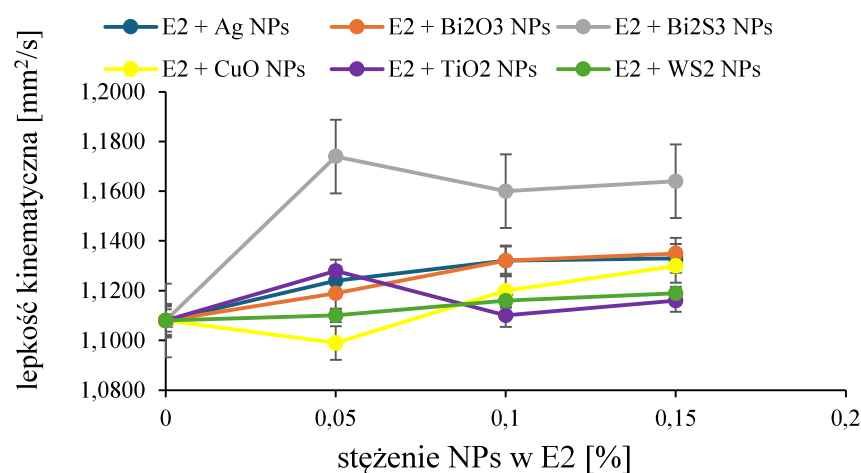
Najbardziej odmienny charakter wykazuje emulsja E3, powstała na bazie silnie polarnego koncentratu syntetycznego K3 (o 0% zawartości oleju mineralnego). W zakresie 0–0,05% lepkość, początkowo wynosząca $\approx 1,175\text{--}1,185\text{ mm}^2/\text{s}$, maleje dla większości nanocząstek, z minimami: TiO_2 ($\approx 1,150\text{--}1,155\text{ mm}^2/\text{s}$), Bi_2O_3 ($\approx 1,155\text{--}1,160\text{ mm}^2/\text{s}$) oraz CuO ($\approx 1,158\text{--}1,165\text{ mm}^2/\text{s}$). Jedinie WS_2 ($\approx 1,190\text{--}1,195\text{ mm}^2/\text{s}$) oraz w mniejszym stopniu Ag powodują wzrost, co podkreśla wyjątkową zgodność WS_2 z syntetyczną, polarną bazą (rys. 63c). W stężeniu 0,1% lepkość rośnie dla Bi_2O_3 , Bi_2S_3 i CuO , a pozostałe układy wykazują niewielkie wahania. Ostatecznie w zakresie 0,1–0,15% wszystkie krzywe stabilizują się na poziomie $\approx 1,155\text{--}1,170\text{ mm}^2/\text{s}$, co potwierdza, że emulsje syntetyczne szybko osiągają stan

ustalonej struktury reologicznej, w której dalszy wzrost udziału nanocząstek nie wpływa już znacząco na opór przepływu.

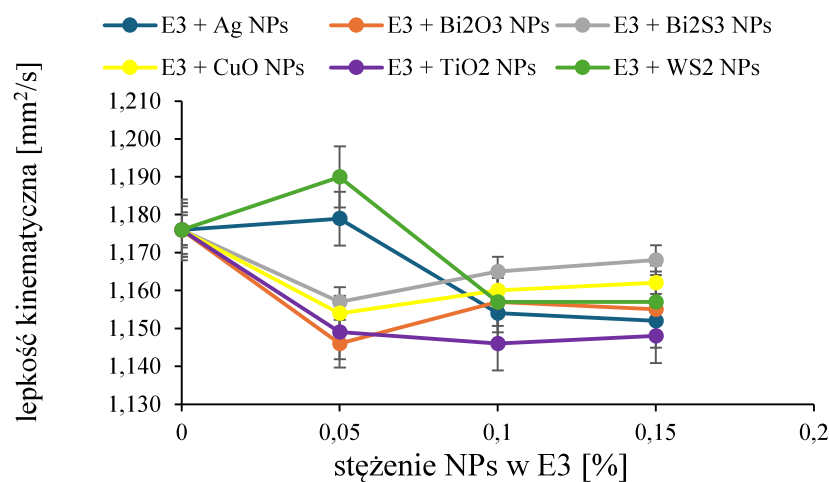
a)



b)



c)

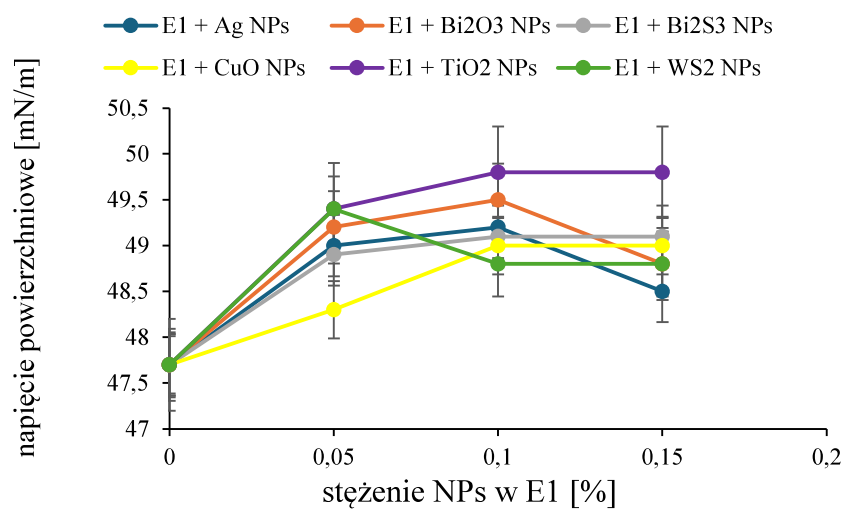


Rys. 63. Wpływ stężenia dodatku nanomateriałów na lepkość nanopłynów na bazie a) E1, b) E2 i c) E3.

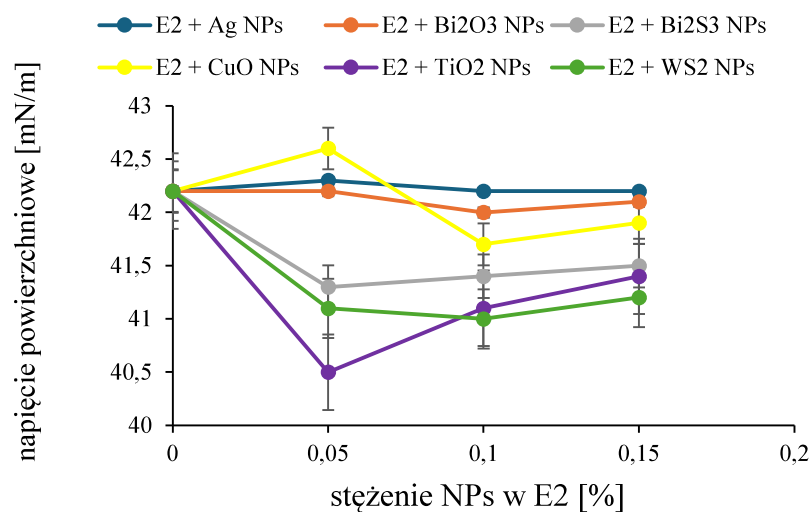
Podsumowując, skład koncentratu decyduje o polarności oraz o kierunku i sile zmian lepkości. Emulsja mineralna E1 wykazuje największą wrażliwość i ekstrema (najwyższe dla Ag i najniższe dla CuO), emulsja półsyntetyczna E2 zachowuje się selektywnie, z dominującym wpływem Bi_2S_3 i CuO, natomiast w przypadku emulsji syntetycznej E3 zaobserwować można odwrotną tendencję — większość nanocząstek obniża lepkość, a WS_2 i Ag wywołują jej wzrost. We wszystkich układach stężenie 0,05% pełni rolę punktu krytycznego, w którym zmienia się mechanizm oddziaływania nanocząstek z fazą ciągłą, co odzwierciedla właściwości reologiczne baz K1–K3 przed ich rozcieńczeniem.

Na rysunku 64 przedstawiono zmiany napięcia powierzchniowego w emulsjach E1–E3, które potwierdzają silny związek między zachowaniem emulsji a polarnością bazowych koncentratów K1–K3 oraz ich zgodnością z rodzajami nanocząstek. Badania przeprowadzono w temperaturze otoczenia. W emulsji mineralnej E1, opartej na najmniej polarnej bazie K1, w zakresie do 0,05% obserwuje się wyraźny wzrost napięcia powierzchniowego (rys. 64a). Wartość początkowa wynosząca $\approx 47,8$ mN/m wzrasta odpowiednio do $\approx 49,0$ – $49,2$ mN/m dla TiO_2 i WS_2 (najwyższe wartości), $\approx 48,9$ mN/m dla Ag, $\approx 49,1$ mN/m dla Bi_2O_3 oraz $\approx 48,7$ mN/m dla Bi_2S_3 . Jedynie CuO powoduje mniejszy wzrost – do $\approx 48,3$ mN/m. Stężenie 0,05% stanowi punkt krytyczny, ponieważ powyżej tego poziomu kierunek się zmienia. W przedziale 0,1–0,15% napięcie powierzchniowe stabilizuje się lub nieznacznie maleje, szczególnie dla Ag ($\approx 48,6$ – $48,8$ mN/m) i Bi_2O_3 ($\approx 48,9$ mN/m), co wskazuje, że powyżej punktu krytycznego nanocząstki nie wpływają już istotnie na uporządkowanie powierzchniowej warstwy emulsji. W przypadku emulsji półsyntetycznej E2, której baza (K2) charakteryzuje się pośrednią polarnością względem E1 i E3, zachowanie napięcia powierzchniowego zależy w większym stopniu od rodzaju nanomateriału (rys. 64b). Wartość początkowa wynosi $\approx 42,2$ mN/m, natomiast w stężeniu 0,05%, będącym punktem krytycznym, kierunki zmian silnie się różnicują. Ag i CuO zwiększają napięcie powierzchniowe do odpowiednio $\approx 42,3$ mN/m i $\approx 42,6$ – $42,7$ mN/m, natomiast Bi_2S_3 , TiO_2 oraz WS_2 powodują jego obniżenie, odpowiednio do $\approx 41,2$ mN/m, $\approx 40,5$ mN/m (najniższa wartość w E2) oraz $\approx 41,0$ mN/m. Bi_2O_3 pozostaje blisko wartości początkowej ($\approx 42,1$ – $42,2$ mN/m). Powyżej stężenia 0,05% wszystkie układy przechodzą w fazę stopniowego wzrostu, a w zakresie 0,1–0,15% napięcie dla wszystkich nanocząstek stabilizuje się w granicach $\approx 41,8$ – $42,3$ mN/m, co wskazuje, że większa liczba nanocząstek zmniejsza znaczenie ich indywidualnych właściwości powierzchniowych

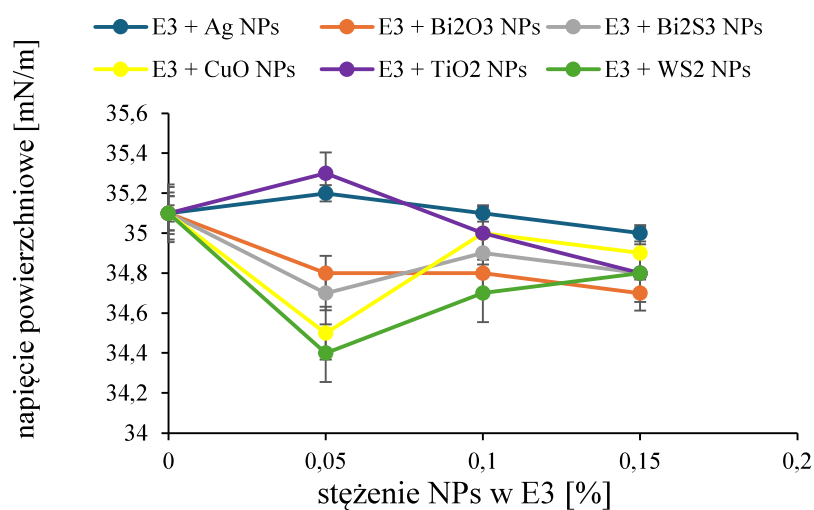
a)



b)



c)



Rys. 64. Wpływ stężenia dodatku nanomateriałów na napięcie powierzchniowe nanopłynu na bazie a) E1, b) E2 i c) E3.

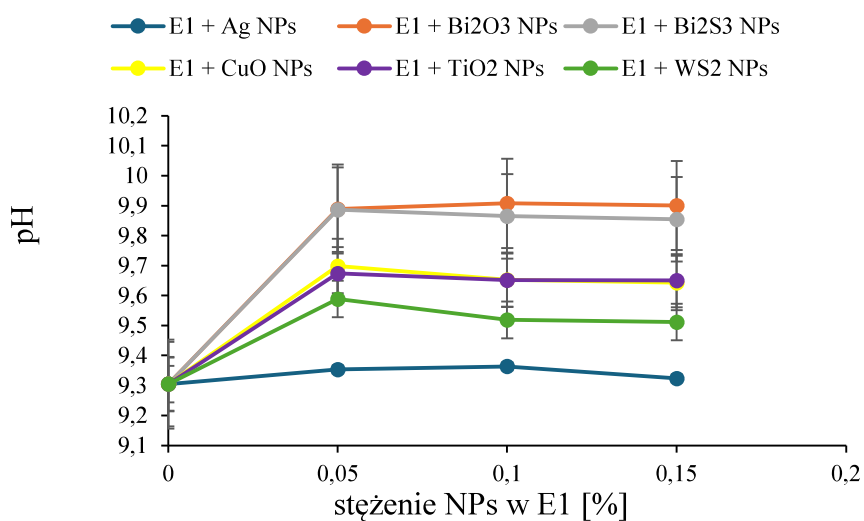
W emulsji syntetycznej E3, opartej na najbardziej polarnej bazie K3, w zakresie 0–0,05% napięcie powierzchniowe oddziałuje w sposób odwrotny niż w układach mineralnych (rys. 64c). Początkowa wartość napięcia wynosząca $\approx 35,1$ – $35,2$ mN/m wzrasta dla Ag ($\approx 35,25$ – $35,30$ mN/m) oraz TiO_2 ($\approx 35,3$ – $35,35$ mN/m), natomiast wyraźnie maleje dla Bi_2S_3 ($\approx 34,6$ – $34,7$ mN/m), WS_2 ($\approx 34,4$ – $34,5$ mN/m – najniższe minimum) oraz CuO ($\approx 34,7$ – $34,8$ mN/m). Bi_2O_3 pozostaje blisko wartości początkowej. Stężenie 0,05% również jest punktem krytycznym — powyżej tej wartości różnice między nanocząstkami stopniowo się zmniejszają, a układ syntetyczny zaczyna oddziaływać w bardziej ustabilizowany sposób.

W zakresie 0,1–0,15% napięcie powierzchniowe dla większości nanocząstek stopniowo maleje do $\approx 34,7$ – $35,0$ mN/m, jedynie WS_2 powoduje niewielki wzrost do $\approx 34,9$ – $35,0$ mN/m, co przypisuje się jego unikalnej warstwowej strukturze i odmiennej orientacji na powierzchni fazy ciągłej.

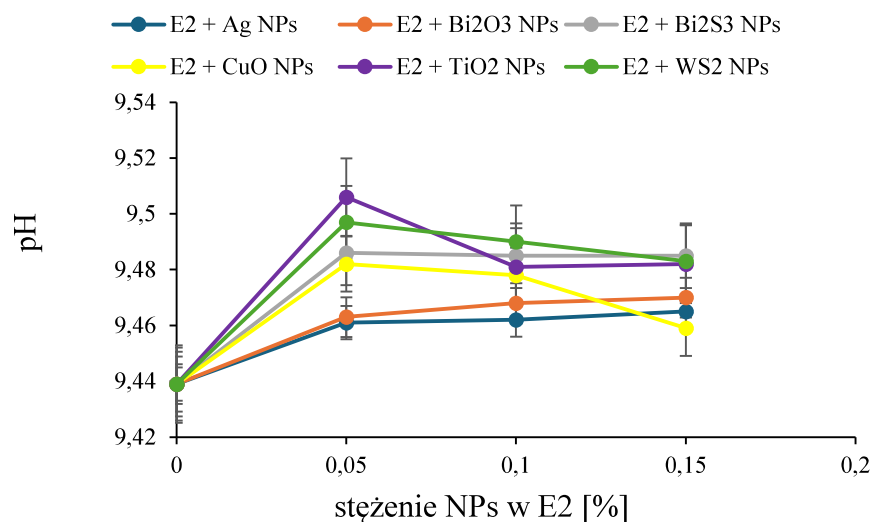
Podsumowując, we wszystkich trzech emulsjach stężenie nanomateriałów 0,05% stanowi punkt krytyczny, w którym zmienia się mechanizm oddziaływania nanocząstek z powierzchnią cieczy. W emulsji mineralnej (E1) oraz półsyntetycznej (E2) w tym punkcie występuje największe zróżnicowanie – odpowiednio – najwyższe wzrosty lub najsilniejsze obniżenie napięcia powierzchniowego. Emulsja syntetyczna (E3) oddziałuje odmiennie. W zakresie do 0,05% przeważa obniżenie wartości, a powyżej tej granicy układ zaczyna się stabilizować. Największe wzrosty napięcia powierzchniowego generują TiO_2 i WS_2 w E1, CuO w E2, oraz TiO_2 i Ag w E3, natomiast największe obniżenie powodują Bi_2S_3 i TiO_2 w E2, oraz WS_2 w E3. Różnice między emulsjami jednoznacznie odzwierciedlają polarność baz K1–K3 oraz zgodność warstwy powierzchniowej nanocząstek z fazą ciągłą.

Na przedstawionym rysunku 65 wartości pH emulsji E1–E3 zmieniają się w zależności od rodzaju nanocząstki i polarności baz K1–K3, a we wszystkich trzech układach kluczowe znaczenie ma stężenie 0,05%, ponieważ właśnie w tym punkcie zasadowość emulsji osiąga swoje maksimum. Pomiary pH emulsji przeprowadzono w temperaturze otoczenia. W emulsji mineralnej E1 (rys. 65a), charakteryzującej się najmniejszą polarnością, początkowe pH na poziomie $\approx 9,30$ – $9,35$ wyraźnie wzrasta w zakresie do 0,05%, przy czym największy wpływ mają nanocząstki Bi_2O_3 i Bi_2S_3 , podnosząc pH odpowiednio do $\approx 9,90$ – $9,92$ oraz $\approx 9,88$ – $9,90$. TiO_2 i CuO zwiększają zasadowość umiarkowanie (do $\approx 9,65$ – $9,70$), a WS_2 nieco słabiej ($\approx 9,55$ – $9,60$), natomiast Ag powoduje najmniejszy wzrost ($\approx 9,38$ – $9,40$). Po przekroczeniu stężenia krytycznego wartości pH stabilizują się lub nieznacznie maleją, utrzymując się w przedziale $\approx 9,45$ – $9,90$, co wskazuje na osłabienie wpływu nanocząstek na zasadowość układu.

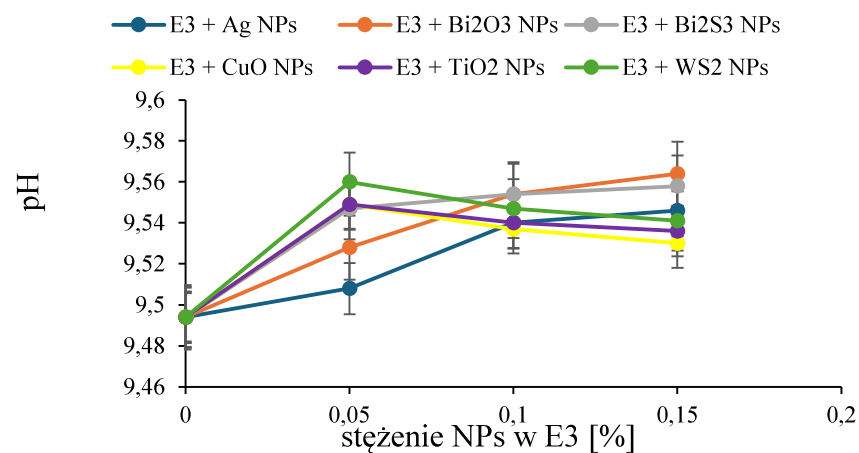
a)



b)



c)



Rys. 65. Wpływ stężenia dodatku nanomateriałów na parametr pH nanopłynu na bazie a) E1, b) E2 i c) E3.

W emulsji półsyntetycznej E2 (rys.65b), której początkowe pH wynosi $\approx 9,43$ – $9,44$, w punkcie 0,05% również obserwuje się wzrost zasadowości, jednak przebieg zmian jest bardziej wyrównany niż w E1. Największy wzrost notuje się dla TiO_2 ($\approx 9,51$ – $9,52$) oraz WS_2 ($\approx 9,50$ – $9,51$), a nieco słabszy dla Bi_2S_3 ($\approx 9,49$ – $9,50$). Dodatek Ag, Bi_2O_3 i CuO zwiększa pH jedynie do $\approx 9,46$ – $9,47$. Powyżej 0,05% wartości pH zaczynają lekko maleć i stabilizują się przy $\approx 9,47$ – $9,49$, co oznacza, że dalszy wzrost stężenia nanocząstek nie zmienia już wyraźnie zasadowości i układ szybko powraca do równowagi jonowej.

W emulsji syntetycznej E3 (rys. 65c), o najwyższej polarności, początkowe pH $\approx 9,48$ – $9,50$ wzrasta w stężeniu 0,05% przede wszystkim dla Bi_2S_3 i WS_2 (do $\approx 9,55$ – $9,56$) oraz TiO_2 i CuO (do $\approx 9,53$ – $9,54$). Bi_2O_3 podnosi pH do $\approx 9,52$ – $9,53$, natomiast Ag tylko nieznacznie — do $\approx 9,50$ – $9,51$. Po przekroczeniu stężenia krytycznego różnice między nanocząstkami stają się mniej wyraźne, a wartości pH układu syntetycznego stabilizują się w zakresie $\approx 9,52$ – $9,57$, co wskazuje, że emulsja E3 bardzo szybko odzyskuje stabilność jonową i jest najmniej podatna na dalsze zmiany zasadowości.

W ujęciu porównawczym emulsja E1 wykazuje największy wzrost pH i najsilniejszą podatność na działanie nanocząstek, co wynika z niskiej polarności bazy mineralnej. Emulsja E2 cechuje się pośrednim względem pozostałych, bardziej kontrolowanym oddziaływaniem z nanocząstkami, natomiast emulsja E3, dzięki wysokiej polarności, najszybciej stabilizuje równowagę jonową i charakteryzuje się najmniejszym zróżnicowaniem pH przy wyższych stężeniach. Ostatecznie we wszystkich trzech układach stężenie 0,05% wyznacza moment maksymalnego wzrostu zasadowości, po którym wpływ nanocząstek słabnie, a pH dąży do stabilnego poziomu charakterystycznego dla każdej bazy.

Następnym analizowanym parametrem w temperaturze otoczenia emulsji E1–E3 była przewodność elektryczna, która zmienia się w sposób zależny zarówno od rodzaju nanocząstek, jak i od polarności bazowych koncentratów K1–K3. Na przedstawionym rysunku 66 we wszystkich trzech układach kluczową rolę odgrywa stężenie 0,05%, ponieważ właśnie na tym poziomie pojawiają się największe różnice pomiędzy zachowaniem nanocząstek przewodzących i nieprzewodzących oraz dochodzi do zmiany kierunku oddziaływań.

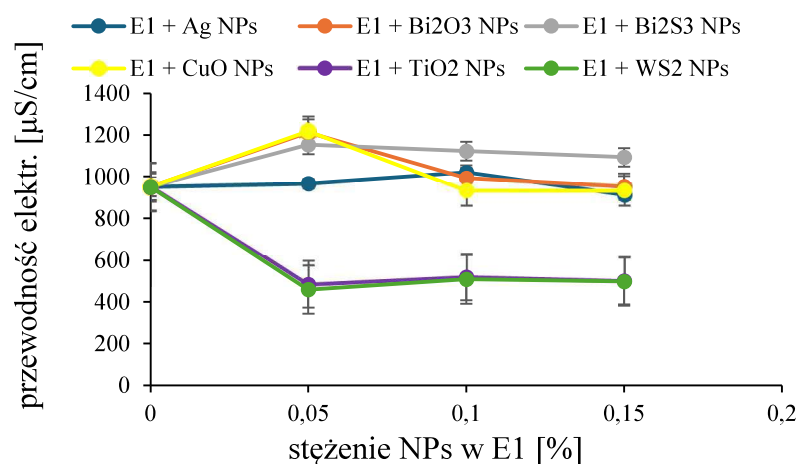
W emulsji mineralnej E1, której przewodność początkowa wynosi ≈ 950 – $1000 \mu\text{S/cm}$, dodatek nanomateriałów do stężenia 0,05% prowadzi do wyraźnego zróżnicowania kierunku zmian (rys. 66a). Największy wzrost notuje się dla CuO, którego przewodność osiąga ≈ 1250 – $1280 \mu\text{S/cm}$, oraz dla Bi_2S_3 (≈ 1180 – $1200 \mu\text{S/cm}$) i Bi_2O_3 (≈ 1100 – $1120 \mu\text{S/cm}$). Ag zwiększa przewodność tylko nieznacznie, do ≈ 1010 – $1030 \mu\text{S/cm}$. Przeciwny efekt obserwuje się dla TiO_2 i WS_2 — przewodność maleje odpowiednio do ≈ 500 – $550 \mu\text{S/cm}$ i ≈ 480 – $520 \mu\text{S/cm}$, co

wynika z ich słabej przewodności własnej i mniejszej zgodności z niepolarną fazą olejową. Powyżej stężenia 0,05% kierunek zmian ulega odwróceniu, materiały przewodzące (Ag, CuO, Bi₂O₃, Bi₂S₃) zaczynają obniżać przewodność, natomiast TiO₂ i WS₂ — powodują jej wzrost. W zakresie 0,1–0,15% wszystkie krzywe stabilizują się, osiągając wartości w przedziale ≈ 900 – $1100 \mu\text{S/cm}$, co oznacza, że dalszy wzrost udziału NPs nie prowadzi już do zmian przewodności.

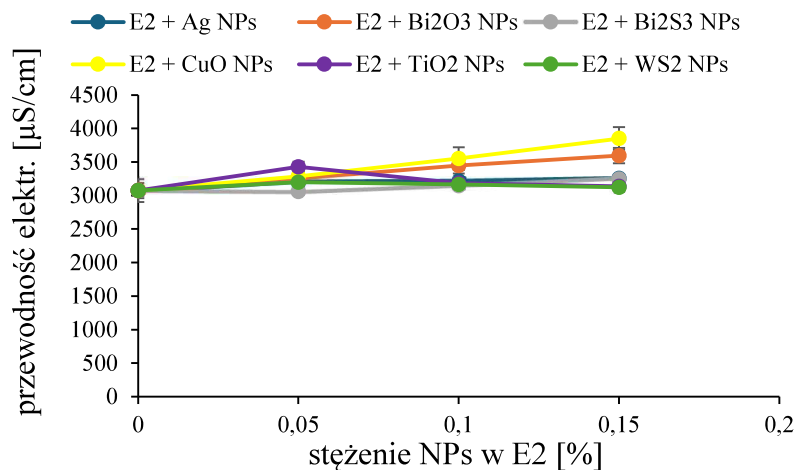
W przypadku emulsji półsyntetycznej E2, o wyraźnie wyższej przewodności początkowej (≈ 3050 – $3100 \mu\text{S/cm}$), wartości przewodności w punkcie 0,05% rosną dla większości nanocząstek (rys. 66b). Najwyraźniejsze zwiększenie pojawia się dla TiO₂, osiągającego $\approx 3450 \mu\text{S/cm}$, oraz dla CuO (≈ 3300 – $3350 \mu\text{S/cm}$) i WS₂ (≈ 3150 – $3200 \mu\text{S/cm}$). Ag i Bi₂O₃ wykazują tylko niewielki wzrost do wartości ≈ 3100 – $3120 \mu\text{S/cm}$, natomiast jedynym układem o spadku przewodności jest Bi₂S₃ (≈ 3000 – $3050 \mu\text{S/cm}$). Po przekroczeniu stężenia krytycznego kierunek zmian zmienia się odwrotnie niż w E1 od 0,05% do 0,15% przewodność rośnie dla Ag, Bi₂O₃, Bi₂S₃ i CuO, natomiast maleje dla TiO₂ i WS₂. W stężeniach 0,1–0,15% wartości stabilizują się w granicach ≈ 3100 – $3600 \mu\text{S/cm}$, co wynika z ukształtowania równowagi pomiędzy przewodzeniem jonowym a wpływem nanocząstek na strukturę półsyntetycznego układu wodno-olejowego.

Najbardziej odmienny charakter wykazuje emulsja syntetyczna E3, w której przewodność początkowa jest najwyższa i wynosi ≈ 4650 – $4700 \mu\text{S/cm}$ (rys. 66c). W stężeniu 0,05% nanomateriałów przewodność rośnie dla Ag (≈ 4750 – $4800 \mu\text{S/cm}$) i TiO₂ (≈ 4800 – $4850 \mu\text{S/cm}$), natomiast maleje dla Bi₂O₃ (≈ 4550 – $4600 \mu\text{S/cm}$), Bi₂S₃ (≈ 4500 – $4600 \mu\text{S/cm}$) oraz WS₂ (≈ 4500 – $4550 \mu\text{S/cm}$). Podobnie jak w E1 i E2, stężenie 0,05% pełni rolę punktu krytycznego, ponieważ powyżej tej wartości kierunek zmian ulega odwróceniu. Przewodność rośnie dla Ag, CuO i Bi₂S₃, natomiast maleje dla TiO₂, Bi₂O₃ i WS₂. W zakresie 0,1–0,15% przewodność osiąga poziom ≈ 4550 – $5000 \mu\text{S/cm}$, co wskazuje, że w układach syntetycznych przewodność zależy nie tylko od właściwości elektrycznych samych nanocząstek, ale także od ich zgodności z wysoko polarną bazą syntetyczną oraz od stabilności, jaką uzyskują w strukturze emulsji.

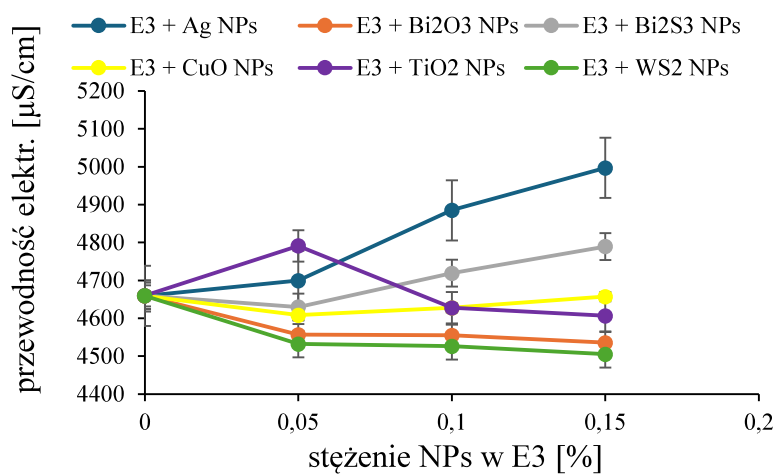
a)



b)



c)



Rys. 66. Wpływ stężenia dodatku nanomateriałów na przewodność elektryczną nanopłynu na bazie a) E1, b) E2 i c) E3.

W porównaniu trzech układów przewodność elektryczna najsilniej rośnie w emulsjach mineralnych i półsyntetycznych w stężeniu 0,05%, natomiast w emulsjach syntetycznych zmiany mają bardziej złożony charakter i zależą zarówno od przewodnictwa własnego materiału, jak i jego zgodności z wysoko polarną fazą. Emulsja E1 wykazuje największe zróżnicowanie (od $\approx 500 \mu\text{S/cm}$ do $\approx 1280 \mu\text{S/cm}$), E2 – najwyższy poziom przewodnictwa jonowego ($\sim 3000\text{--}3600 \mu\text{S/cm}$), a E3 – największą stabilność przewodności przy wysokich wartościach absolutnych ($\sim 4500\text{--}5000 \mu\text{S/cm}$). We wszystkich emulsjach stężenie 0,05% jest punktem krytycznym, po którym układy dążą do stabilizacji, a wpływ nanocząstek staje się bardziej przewidywalny.

9.5. Podsumowanie badań fizykochemicznych i stabilności cieczy chłodząco-smarujących

Przeprowadzone badania nad stabilnością oraz właściwościami fizykochemicznymi nanopłynów opracowanych na bazie olejów SN i HFN, koncentratów chłodząco-smarujących K1, K2 i K3 związanych z układem „heksylodekanol–nanomateriał” oraz odpowiadających im emulsji wodnych E1, E2 i E3 wykazały wyraźną zależność zarówno od rodzaju medium bazowego, analizowanych nanomateriałów, jak i ich stężenia. W układach nieemulgujących SN i HFN stwierdzono, że nanopłyny zawierające do 0,05% obj. nanomateriałów pozostają stabilne bez oznak sedymentacji, natomiast przy stężeniu 0,075% obj. opadanie nanocząstek pojawia się między trzecim a czwartym tygodniem przechowywania. Podobne zależności stabilności zaobserwowano w układach „heksylodekanol–nanomateriał”, które przy zawartości nanostruktur nieprzekraczającej 5% obj. pozostają stabilne w trakcie całego okresu obserwacji, natomiast przy poziomie 6% obj. wykazują oznaki sedymentacji po około trzech tygodniach. Z tego względu do dalszych eksperymentów wybrano układ „surfaktant – nanomateriał” o stężeniu 5% obj. nanostruktur, stanowiący kompromis pomiędzy aktywnością modyfikującą a stabilnością dyspersji.

Po przygotowaniu koncentratów chłodząco-smarujących opartych na bazie mineralnej (K1), półsyntetycznej (K2) oraz syntetycznej (K3) wprowadzano do nich 0,5–2% obj. dodatku „heksylodekanol–nanomateriał” i poddawano ocenie stabilności. Wykazano, że przy stężeniach dodatku wynoszącym od 0,5 - 1% obj. nanostruktur pozostają trwale zdyspergowane przez co najmniej cztery tygodnie we wszystkich trzech koncentratach. Wyższe stężenie dodatku (1,5% obj.) prowadzi do utrzymania stabilności jedynie przez tydzień, przy czym układy K1 i K3 wykazują nieco wyższą odporność, zachowując stabilność do dwóch tygodni. Największą odporność na sedymentację zaobserwowano w koncentracie K1, w którym nawet 2% obj.

dotatku pozwala na utrzymanie stabilności przez dwa tygodnie. Po rozcieńczeniu koncentratów z dodatkiem nanomateriałów w stosunku 1:10 wodą demineralizowaną otrzymując emulsje (E1–E3), nie zaobserwowano wytrącania nanostruktur w przypadku dodatku nanomateriałów na poziomie 0,05% obj., co wskazuje na korzystny wpływ środowiska wodnego i obecności surfaktantów na stabilność układów dyspersyjnych.

Kompleksowa analiza właściwości fizykochemicznych nanopłynów opartych na olejach SN, HFN oraz koncentratkach K1–K3 i emulsjach E1–E3 wykazała istotne różnice w aktywności nanocząstek wynikające z ich natury chemicznej oraz właściwości środowiska bazowego. W olejach SN i HFN, czyli układach niepolarnych, najsilniejszy wpływ na gęstość i lepkość wykazywały cząstki Bi_2O_3 , natomiast najmniejszą aktywność zaobserwowano dla Bi_2S_3 w oleju SN oraz Ag w oleju HFN. Największe obniżenie napięcia powierzchniowego w obu układach generowały nanocząstki CuO. Właściwości te pozostają w pełnej zgodności z mechanizmami związanymi z występowaniem stężenia krytycznego, zmianami napięcia międzyfazowego oraz dominującą rolą oddziaływań van der Waalsa i sił elektrostatycznych charakterystycznych dla układów niepolarnych.

W przypadku koncentratów K1–K3, których bazy różnią się polarnością i strukturą chemiczną, największe modyfikacje lepkości i gęstości generowały nanocząstki Bi_2O_3 , TiO_2 i Ag, przy czym Ag w większości układów wykazywało najmniejszą aktywność międzyfazową. Całkowicie odmienne zachowanie nanocząstek zaobserwowano w emulsjach wodnych E1–E3, w których polarność środowiska wyraźnie zwiększała aktywność elektrostatyczną nanostruktur. Największy wpływ na gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe w środowisku wodnym wykazywały CuO, Bi_2S_3 , TiO_2 i WS_2 , przy czym szczególnie intensywne obniżenie napięcia powierzchniowego odnotowano dla WS_2 , CuO, Bi_2O_3 i Bi_2S_3 . Dodatkowo właściwości elektrochemiczne emulsji, takie jak przewodność elektryczna i pH, były silnie kształtowane przez nanocząstki TiO_2 , Bi_2O_3 , WS_2 oraz Ag, co wskazuje na złożony charakter oddziaływań międzyfazowych w środowisku o wysokiej polarności.

Wszystkie przeanalizowane układy wykazały, że zmiany właściwości fizykochemicznych są ściśle związane z występowaniem stężenia krytycznego, reorganizacją struktur międzyfazowych oraz intensyfikacją oddziaływań van der Waalsa i elektrostatycznych. Zjawiska te były szczególnie wyraźne w emulsjach wodnych, gdzie polarność fazy ciągłej zwiększała oddziaływanie nanocząstek. Na podstawie całości badań jednoznacznie stwierdzono, że optymalne stężenie nanostruktur wynosi 0,05%, co zapewnia równowagę pomiędzy stabilnością dyspersji a efektywnością modyfikacji właściwości fizykochemicznych. Stężenie to jest uniwersalne dla wszystkich analizowanych układów — olejowych jak

i wodnych — gwarantując wysoką stabilność, kontrolowany wzrost lepkości, obniżenie napięcia powierzchniowego oraz korzystne zmiany parametrów elektrochemicznych i pH. Właściwości te są decydujące dla poprawy efektywności i niezawodności układów technicznych, tribologicznych oraz wielu procesów przemysłowych.

W związku z powyższym do dalszych badań tribologicznych obejmujących wykorzystanie olejów SN i HFN oraz emulsji E1 – E3, zastosowano dodatek nanomateriałów w stężeniu 0,05% obj., natomiast CCS bez nanocząstek wykorzystano jako próbę odniesienia.

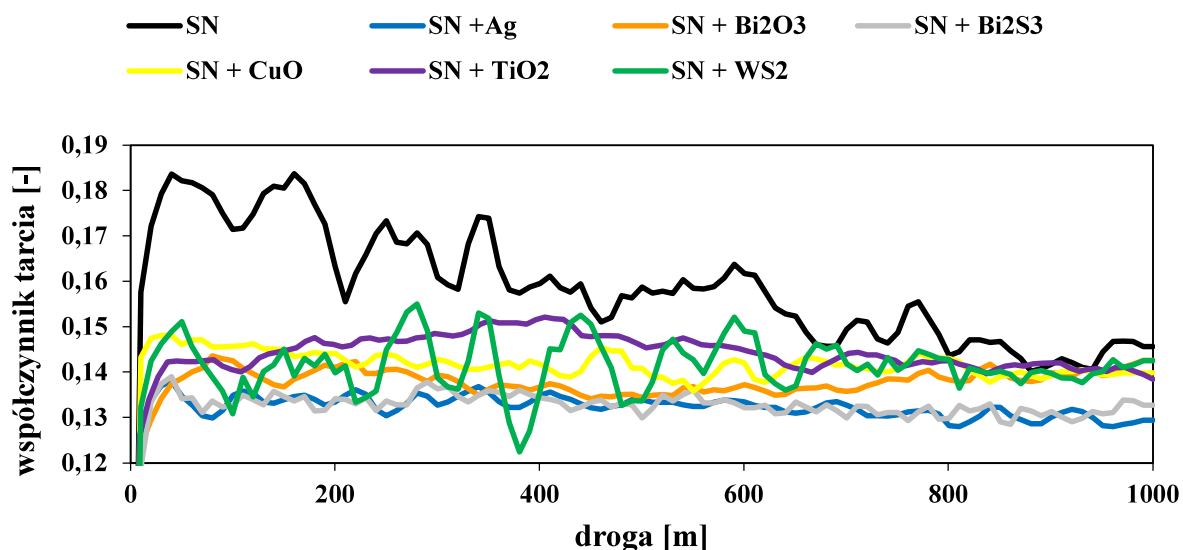
10. Badania tribologiczne na aparatach o skojarzeniu „kula-tarcza” dla olejów nieemulgujących z wodą SN i HFN wraz z nanocząstkami

Przebieg procesów zużycia i zacierania zależy przede wszystkim od materiału elementów trących, lepkości oraz aktywności chemicznej środka smarowego, a także temperatury styku, chropowatości i twardości warstwy wierzchniej oraz prędkości poślizgu i obciążenia. Obciążenie jest podstawową cechą wpływającą na zużycie. Ing i in. dowiedli, że zmiany obciążenia w dużej mierze decydują o zużyciu powierzchni stalowych kul [163]. W celu określenia właściwości w zależności od rodzaju zastosowanych nanocząstek oraz obciążenia, przeprowadzono badania tribologiczne dla węzła tarcia kula – tarcza. Tribologiczne badania zarówno w mikro jak i w skali makro zostały przeprowadzone z wykorzystaniem aparatów NTR³ oraz T-11 pracujących w identycznym skojarzeniu testowym kula– tarcza. Podczas testów wykorzystano oleje SN oraz HFN, które stanowiły układ odniesienia do badań kompozycji tych olejów z dodatkiem nanocząstek: Ag, Bi₂O₃, Bi₂S₃, CuO, TiO₂ i WS₂ o stężeniu 0,05% obj. Badanie stanowiło podstawę do wytypowania nanocząstek o najkorzystniejszych właściwościach tribologicznych.

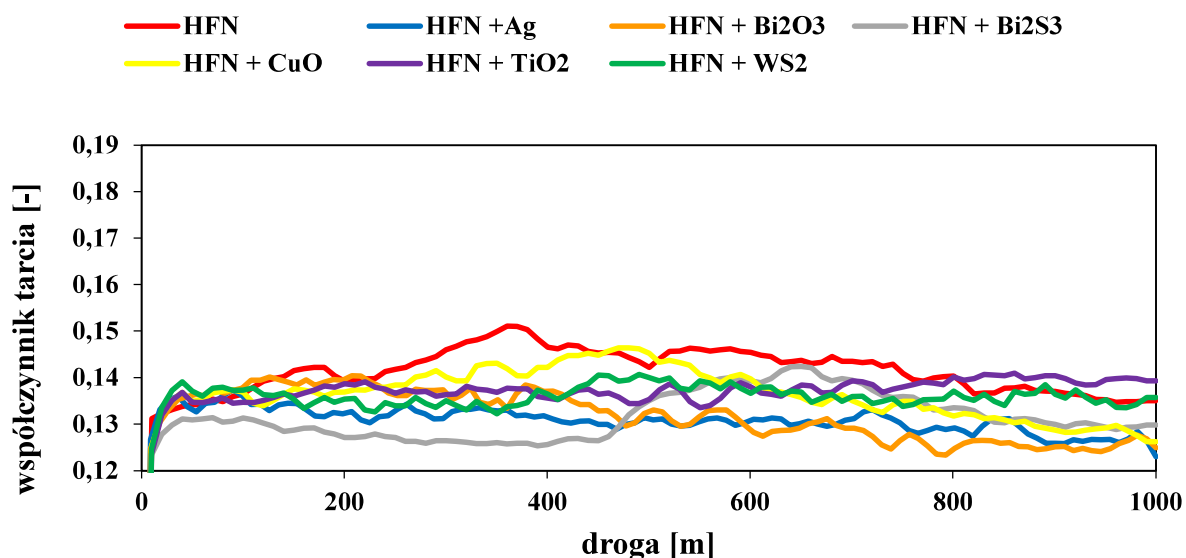
10.1. Badania w mikroskali na aparacie NTR³

Wyniki badań przedstawiono w formie wykresów zmiany współczynnika tarcia μ w czasie przebiegu testów. Na rysunku 67 zaprezentowano charakterystyki tribologiczne przeprowadzonych testów uzyskanych przy użyciu tribometru NTR³ dla skojarzenia trącego kula – stal 100Cr6 oraz tarcza – stal C45 przy obciążeniu 100 mN na dystansie 1000 m.

a)



b)

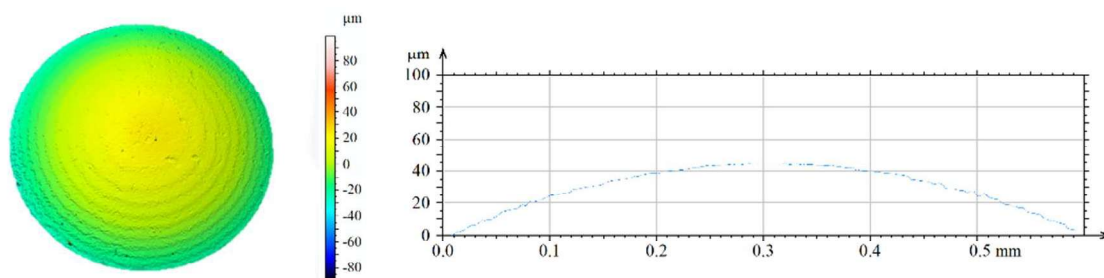


Rys. 67. Przebieg zmian współczynnika tarcia dla próbek olejów: a) SN bez i z nanocząstkami oraz b) HFN bez i z nanocząstkami (Ag, Bi_2O_3 , Bi_2S_3 , CuO, TiO_2 i WS_2) przy obciążeniu 100 mN.

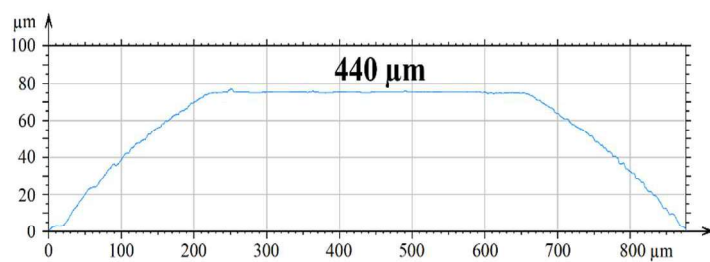
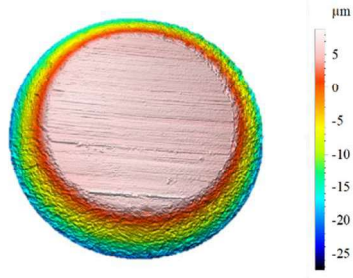
Analizując przebiegi zmian współczynników tarcia zaobserwowano, że w przypadku kompozycji próbek oleju na bazie SN najmniejszą średnią wartość współczynnika tarcia równą 0,131 odnotowano przy zastosowaniu oleju SN + Ag oraz oleju SN + Bi_2S_3 , a największą wartość współczynnika tarcia równą 0,157 zaobserwowano podczas tarcia przy zastosowaniu czystego oleju SN. Podobny wynik zaobserwowano w przypadku kompozycji próbek olejów na bazie HFN, gdzie najmniejszą średnią wartość współczynnika tarcia 0,130 uzyskano przy zastosowaniu oleju HFN + Ag oraz oleju HFN + Bi_2S_3 , a największą średnią wartość współczynnika tarcia 0,140 odnotowano podczas tarcia przy zastosowaniu oleju HFN.

Ponadto przed i po testach tribologicznych przeprowadzono badania topografii powierzchni kul i tarcz przy użyciu mikroskopu konfokalnego. Na podstawie tych pomiarów określono wartości zużycia objętościowego tarcz i kul po teście. Wyniki tych analiz przedstawiono na rysunkach 68 oraz 69. Na rysunku 68 przedstawiono obrazy izometryczne oraz profile pierwotne kul po badaniach tarcowych.

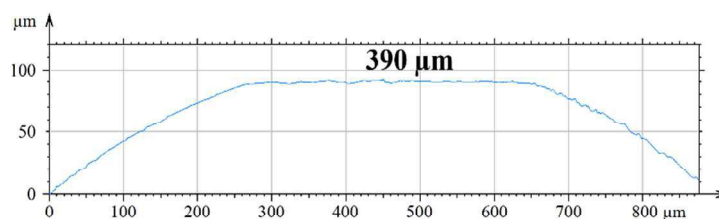
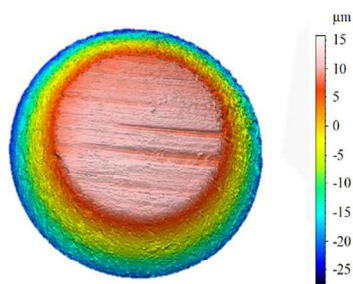
a)



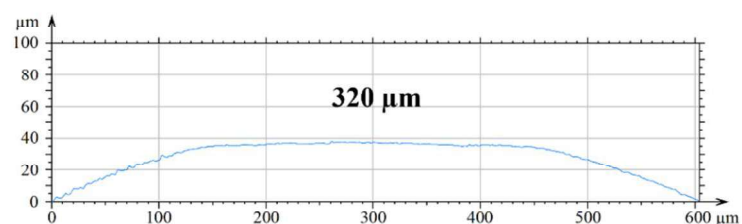
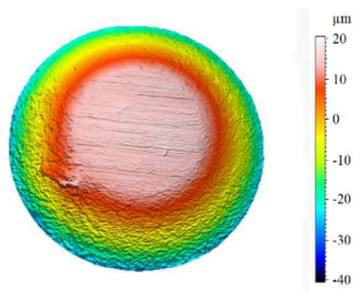
b)



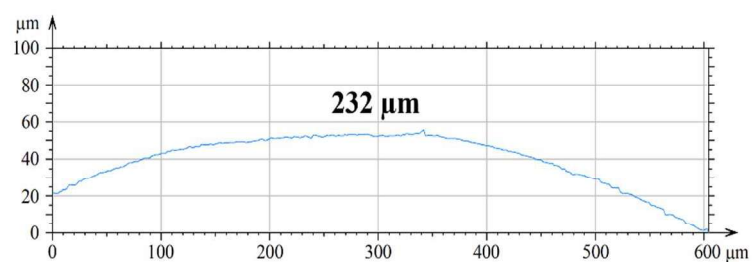
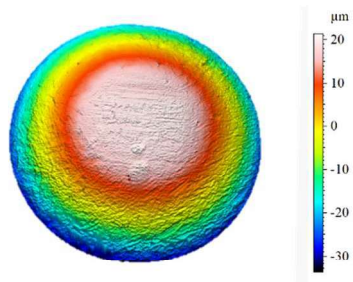
c)



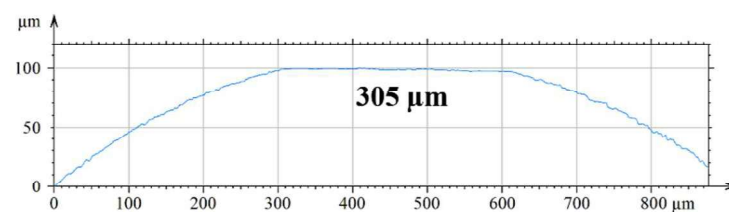
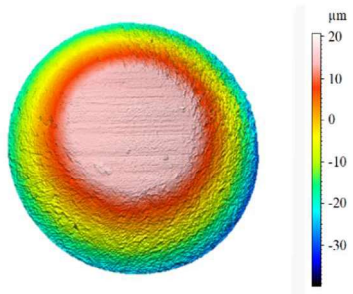
d)



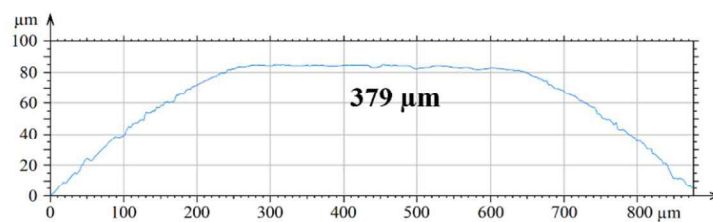
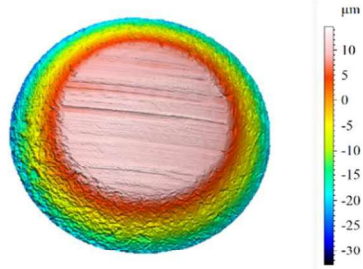
e)



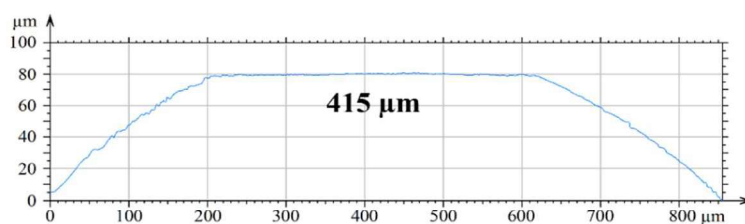
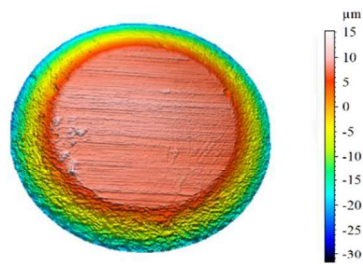
f)



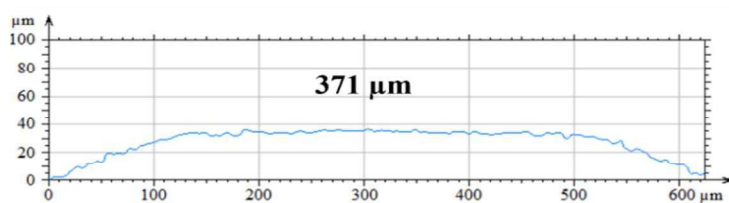
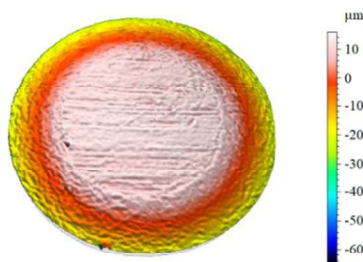
g)



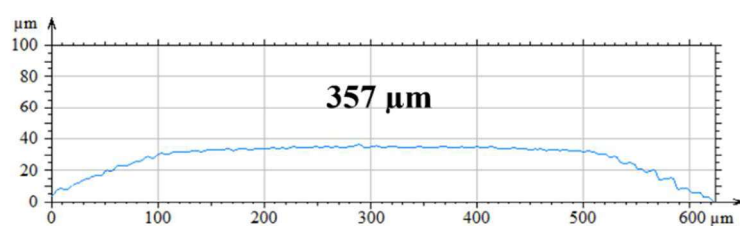
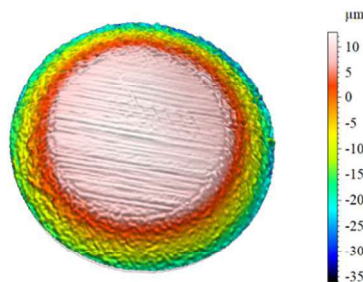
h)



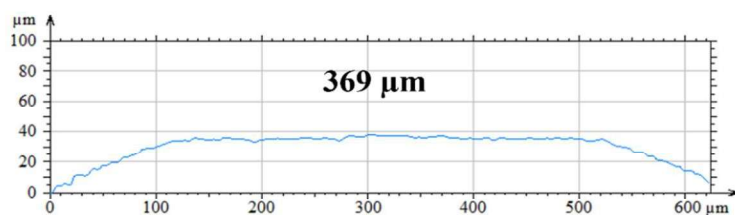
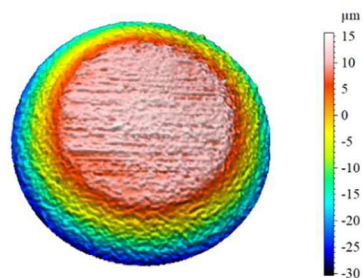
i)

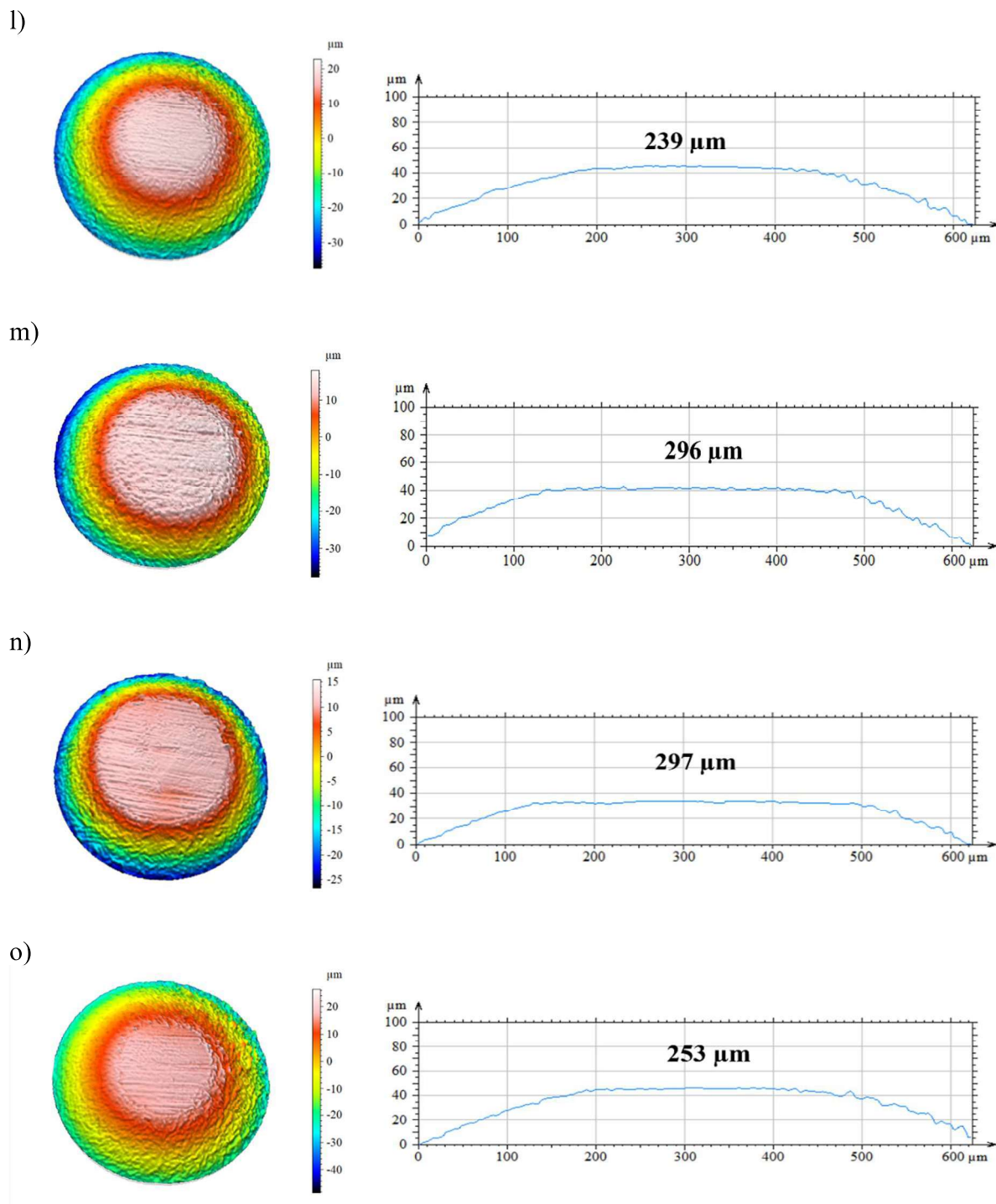


j)



k)





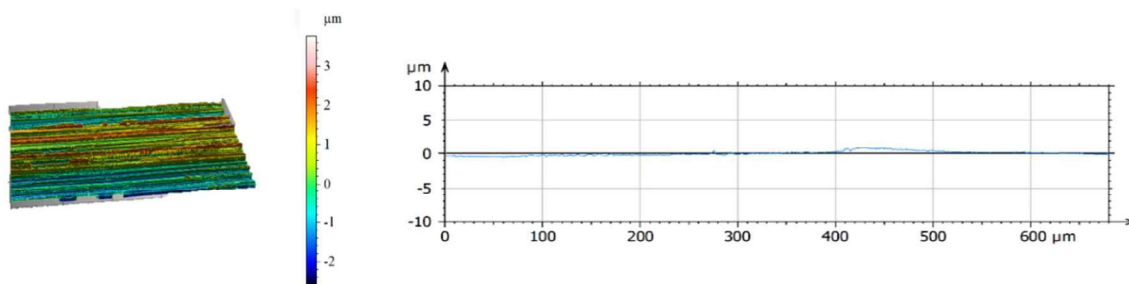
Rys. 68. Obrazy izometryczne oraz profile kul a) pierwotne przed i po testach tribologicznych z zastosowaniem olejów b) SN, c) SN + Ag, d) SN + Bi_2O_3 , e) SN + Bi_2O_3 , f) SN + CuO, g) SN + TiO_2 , h) SN + WS_2 , i) HFN, j) HFN + Ag, k) HFN + Bi_2O_3 , l) HFN + Bi_2S_3 , m) HFN + CuO, n) HFN + TiO_2 i o) HFN + WS_2 .

Porównując ślady zużycia kul najmniejszą średnicę wytarcia odnotowano w skojarzeniu trącym podczas testu z wykorzystaniem nanostruktur Bi_2S_3 w oleju SN, w którym wyniosła 0,232 mm, przy czym dla czystego oleju SN średnica wytarcia była największa i wyniosła 0,440 mm. Przy zastosowaniu oleju HFN + Bi_2S_3 średnica zużycia kuli

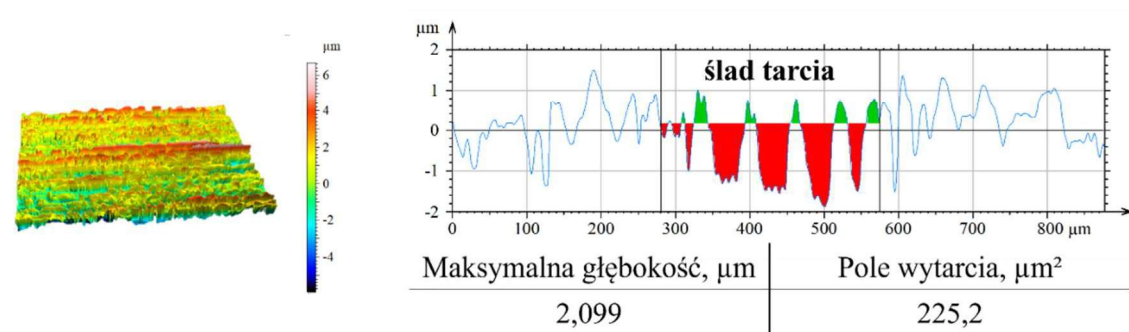
wyniosła 0,239 mm, a dla oleju HFN 0,371 mm. Smarowanie olejem SN + Bi_2S_3 zmniejszyło zużycie objętościowe kul o ponad 93 % w porównaniu do smarowania czystym olejem SN. Zastosowanie oleju HFN + Bi_2S_3 spowodowało około 84 % redukcję objętościowego zużycia kul względem oleju HFN.

Wykonane badania śladu zużycia przedstawiono na rysunku 69.

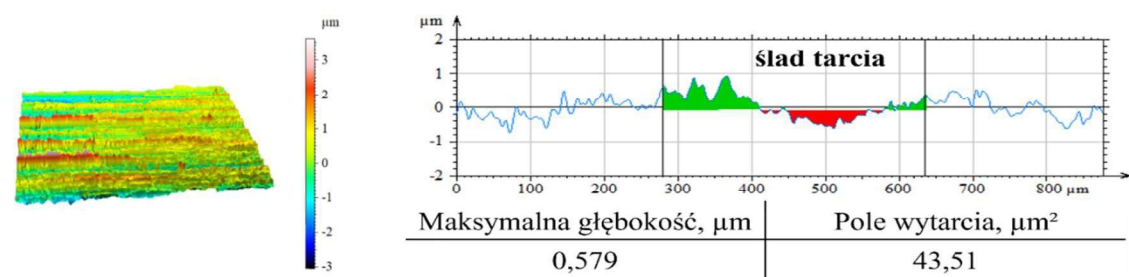
a)



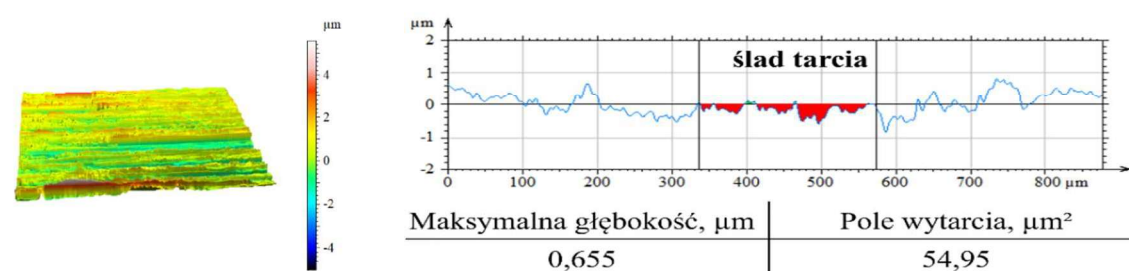
b)



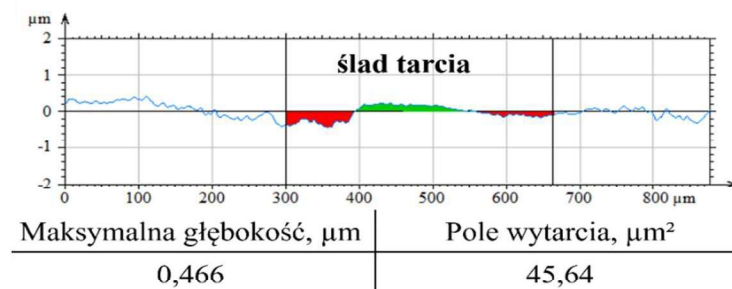
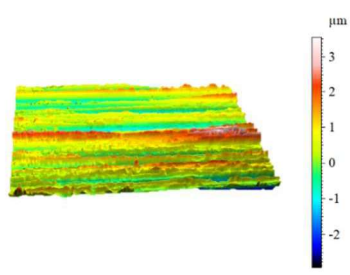
c)



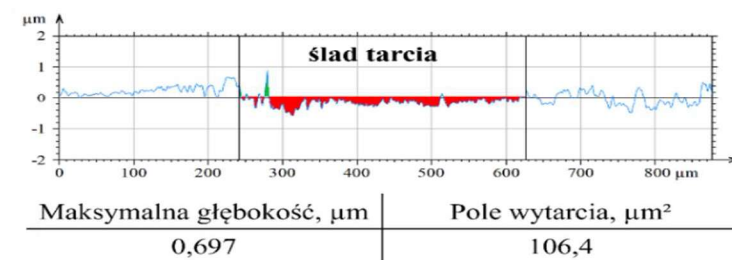
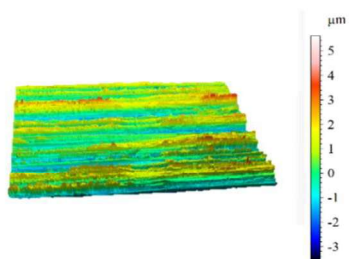
d)



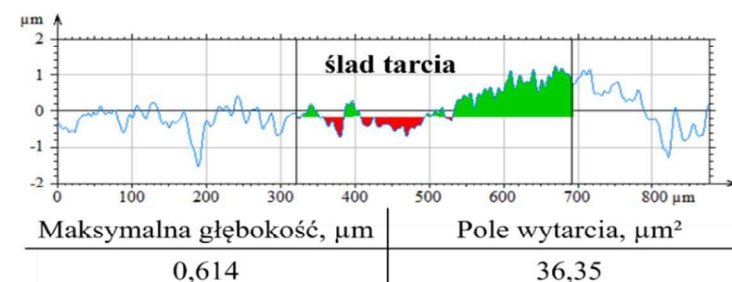
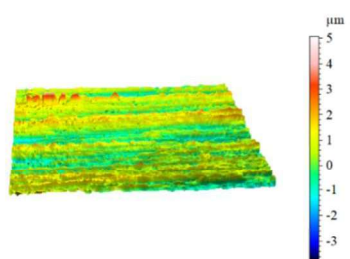
e)



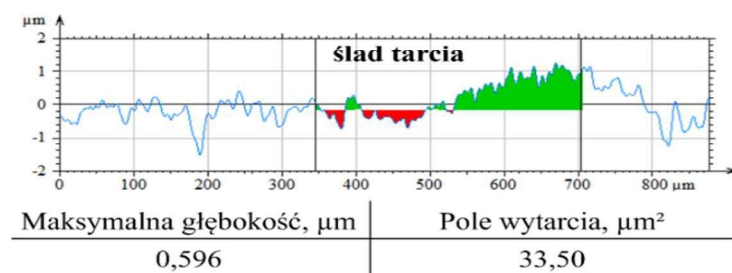
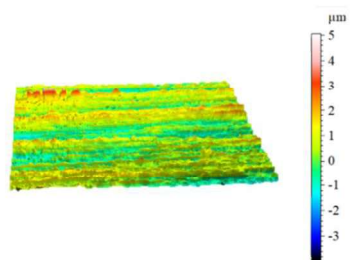
f)



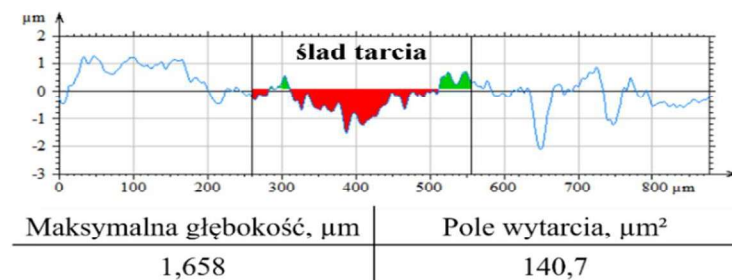
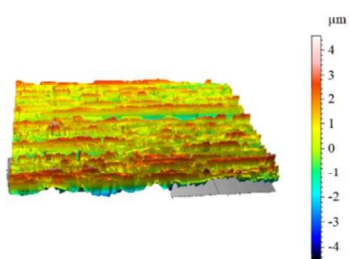
g)



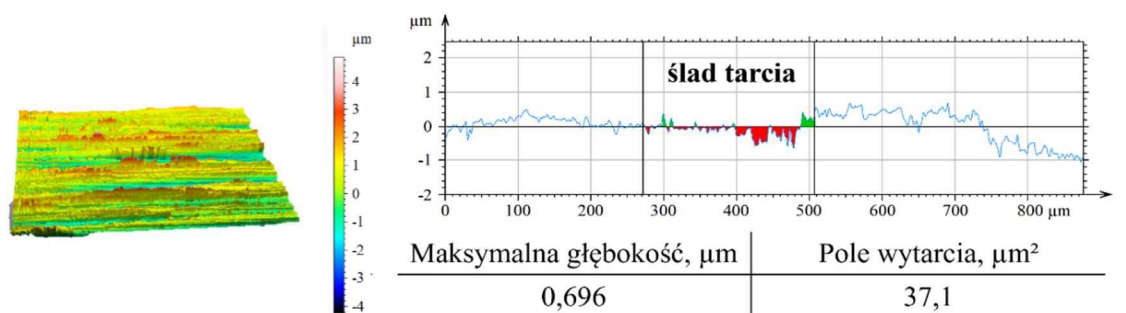
h)



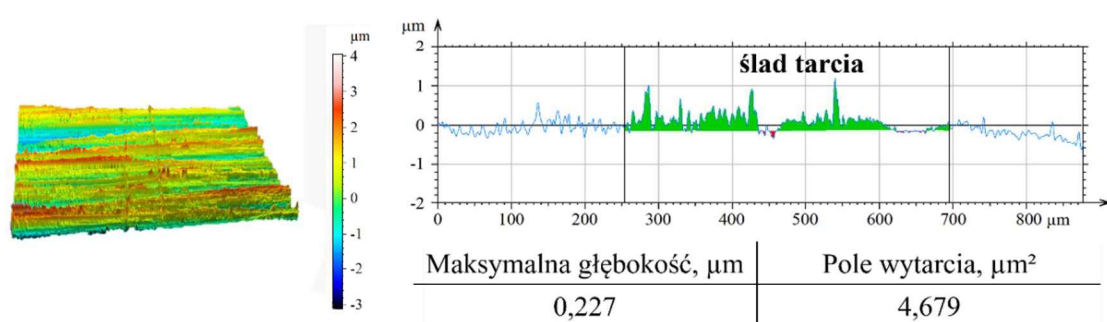
i)



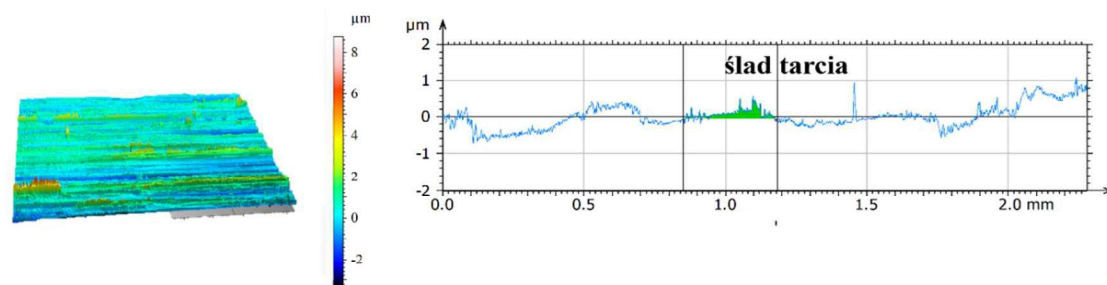
j)



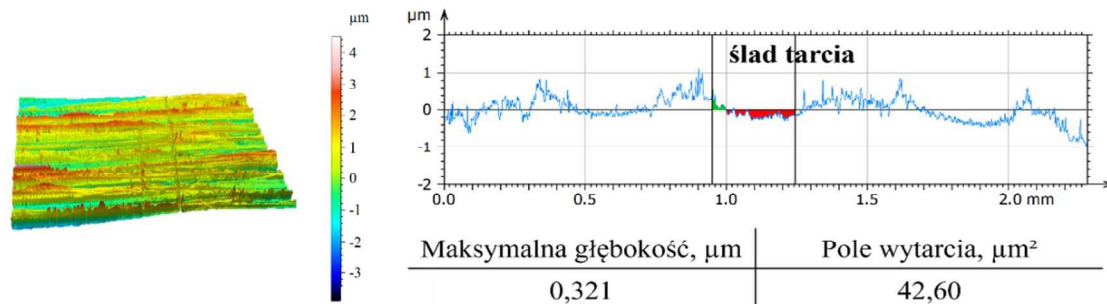
k)



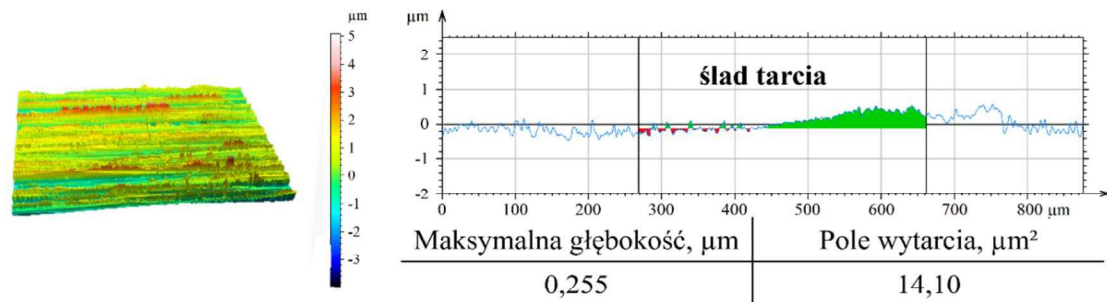
l)



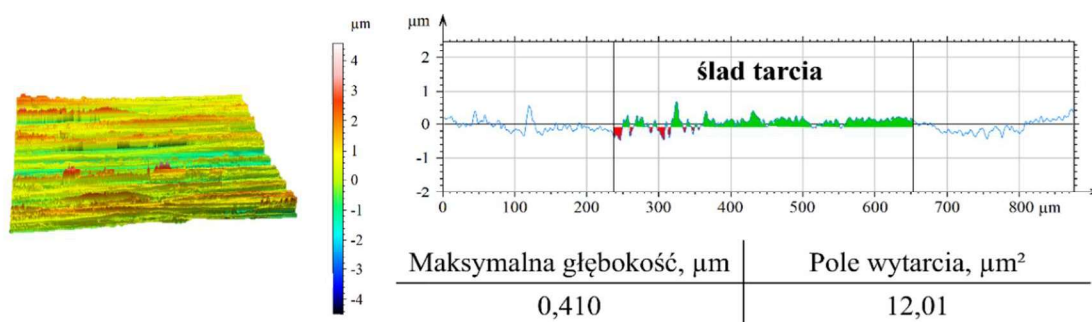
m)



n)



o)

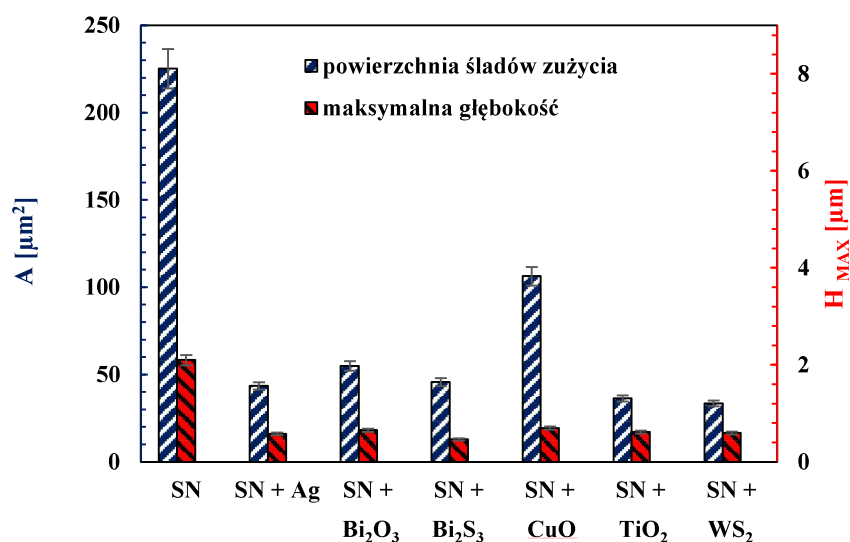


Rys. 69. Obrazy izometryczne oraz profile tarcz a) pierwotne przed i po testach tribologicznych z zastosowaniem olejów b) SN, c) SN + Ag, d) SN + Bi_2O_3 , e) SN + Bi_2O_3 , f) SN + CuO , g) SN + TiO_2 , h) SN + WS_2 , i) HFN, j) HFN + Ag, k) HFN + Bi_2O_3 , l) HFN + Bi_2S_3 , m) HFN + CuO , n) HFN + TiO_2 i o) HFN + WS_2 .

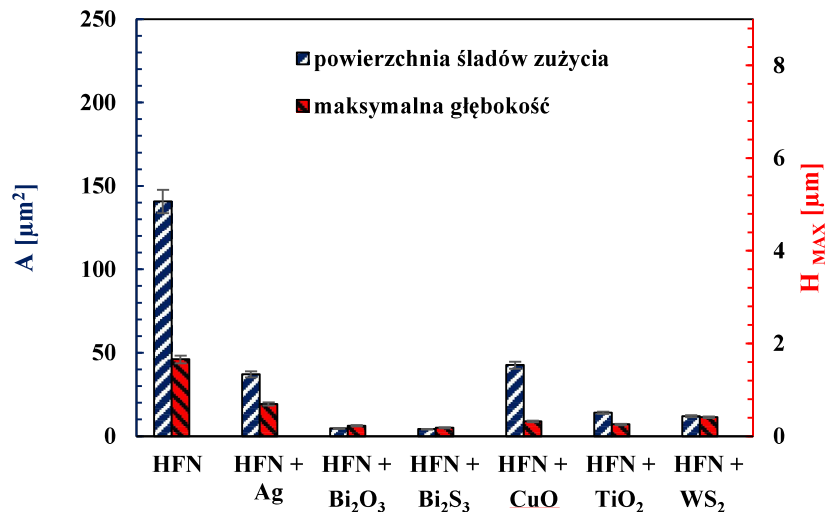
Analizując profile chropowatości dla tarcz przy obciążeniu 100 mN zaobserwowano, że próbki olejów z dodatkami nanocząstek przyczyniły się do uzyskania niższych wartości pola wytarcia w porównaniu do próbek olejów bez dodatków nanomateriałów. Przeprowadzono analizę maksymalnej głębokości i powierzchni śladów zużycia na tarczach. Okazało się, że największe zużycie uzyskano przy zastosowaniu czystego oleju smarowego SN. Analiza porównawcza profili chropowatości pokazuje wyraźnie, że dla konfiguracji kula-tarcza wartości szczytowe były najwyższe w warunkach tarcia przy smarowaniu czystym olejem SN. W tym przypadku zaobserwowane ślady zużycia miały głębokość $2,10 \mu\text{m}$ i powierzchnię wytarcia $225,2 \mu\text{m}^2$. Natomiast przy zastosowaniu oleju HFN ślady zużycia były mniejsze o głębokości $1,66 \mu\text{m}$ i powierzchni wytarcia $140,7 \mu\text{m}^2$. Kiedy układ kula-tarcza był smarowany zarówno olejem SN jak i HFN z dodatkiem nanocząstek wgłębienia na dysku były znacznie mniejsze. Przy zastosowaniu oleju z dodatkiem nanostruktur Bi_2S_3 uzyskano najmniejsze wartości maksymalnej głębokości, która przy zastosowaniu oleju SN + Bi_2S_3 wyniosła $0,47 \mu\text{m}$, a powierzchnia zużycia $45,6 \mu\text{m}^2$, co stanowi zmniejszenie zużycia objętościowego dysku o prawie 81 %. Z kolei przy zastosowaniu oleju HFN + Bi_2S_3 maksymalna głębokość wyniosła $0,18 \mu\text{m}$, zaś powierzchnia zużycia $4,13 \mu\text{m}^2$, co stanowi redukcję zużycia objętościowego dysku o 98 %. Należy zatem stwierdzić, że zastosowanie dodatków w postaci nanocząstek, zarówno w oleju SN, jak i HFN, poprawia parametry topografii powierzchni. Wynika to zwłaszcza z zastosowania nanostruktur Bi_2S_3 , dzięki którym oleje doskonale i łatwo nadają się do wypełniania powierzchni styku tarcia. Ponadto zaobserwować można, że obecność siarki oddziałuje synergicznie na właściwości smarne bizmutu. Efekt ten objawia się zmniejszeniem wielkości śladów zużycia na tarczach. Oznacza

to, że oleje wzbogacone w ten sposób charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami przeciwzużyciowymi w porównaniu do olejów bez dodatków nanocząstek. Wskaźniki zużycia, maksymalna głębokość zużycia i powierzchnia zużycia, które zostały zmierzone w przekroju zestawiono na rysunku 70.

a)



b)



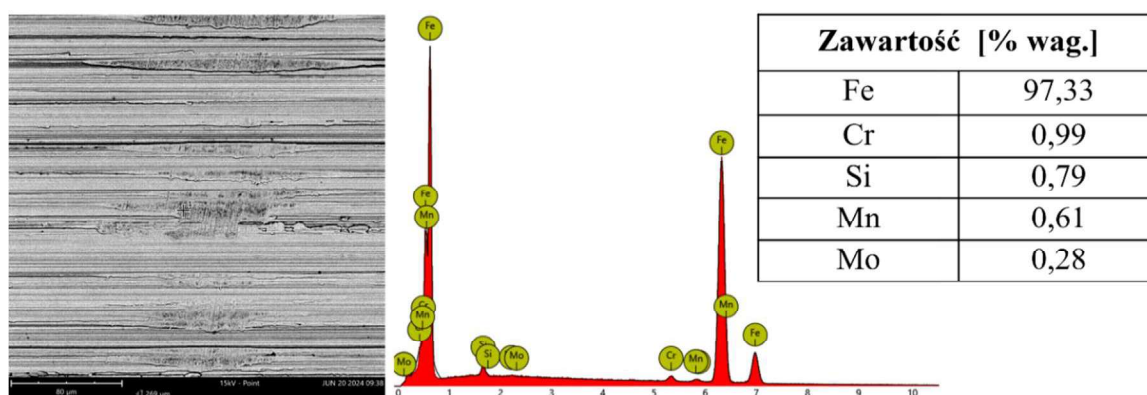
Rys. 70. Powierzchnia zużycia (A) i jej maksymalna głębokość (H) na przekroju śladów zużycia po testach tribologicznych dla olejów: a) SN bez i z nanocząstkami oraz b) HFN bez i z nanocząstkami.

Olej HFN wykazuje lepsze właściwości smarne niż olej SN, co wynika z korzystniejszych parametrów fizykochemicznych (większej lepkości, większej gęstości i niższego napięcia powierzchniowego), które pozwalają na tworzenie bardziej stabilnej warstwy smarnej. Dodatek nanocząstek istotnie redukuje zużycie w obu typach olejów, jednak

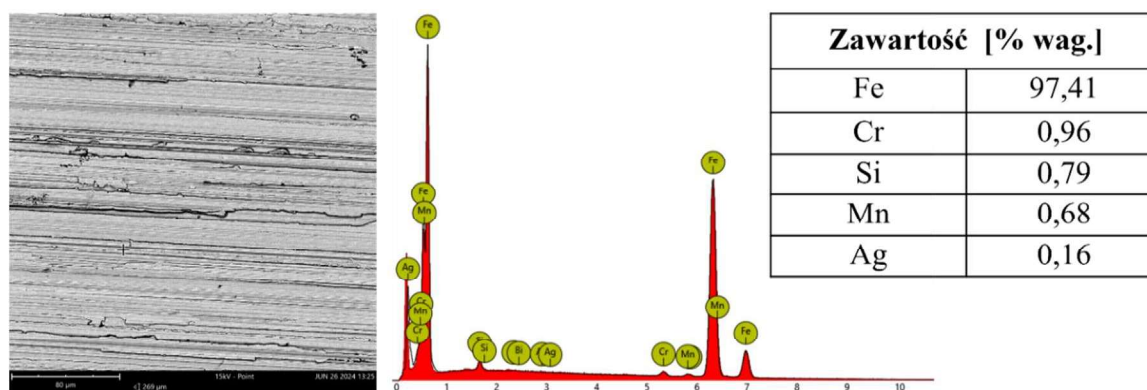
najwyższą efektywność uzyskano dla nanostruktur Bi_2S_3 . Analiza profili zużycia powierzchni śladu wytarcia kul i tarcz, dowodzi, że warstwa smarna pozostawia płytsze i węższe ślady zużycia, co świadczy o tym, iż nie ulegają zerwaniu podczas pracy i utrzymują swoją funkcję ochronną pod obciążeniem. Warstwa ta pełni funkcję ochronną wypełniając mikronierówności powierzchni, jednocześnie ograniczając bezpośredni kontakt metal–metal.

W kolejnym etapie badań przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom XL wyposażonego w mikroanalizator EDS przeprowadzono analizę składu chemicznego na powierzchni tarcz – stal C45 w miejscach wytarcia. Na rys. 71 przedstawiono wyniki analiz po testach z użyciem olejów SN oraz HFN wraz z nanocząstkami.

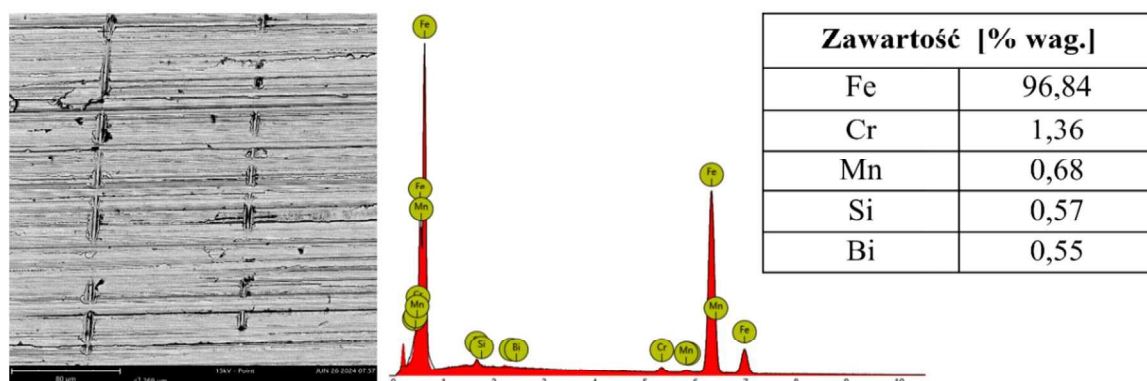
a)



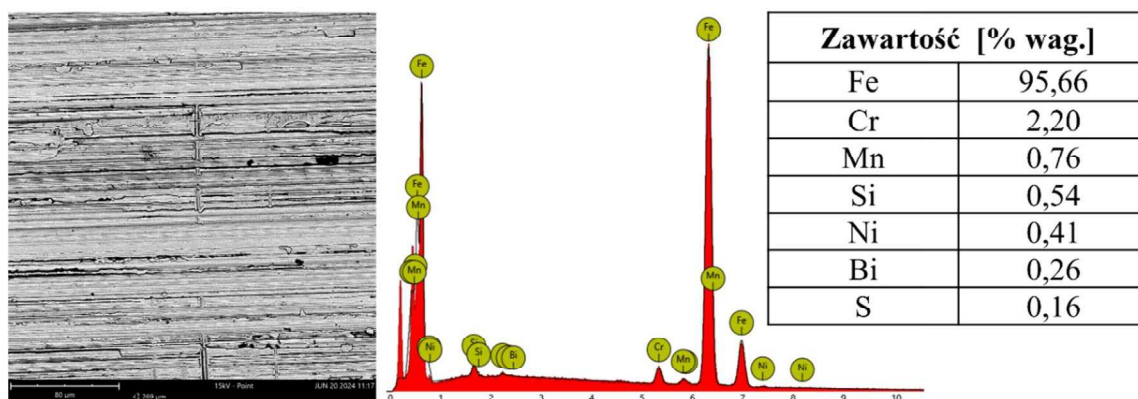
b)



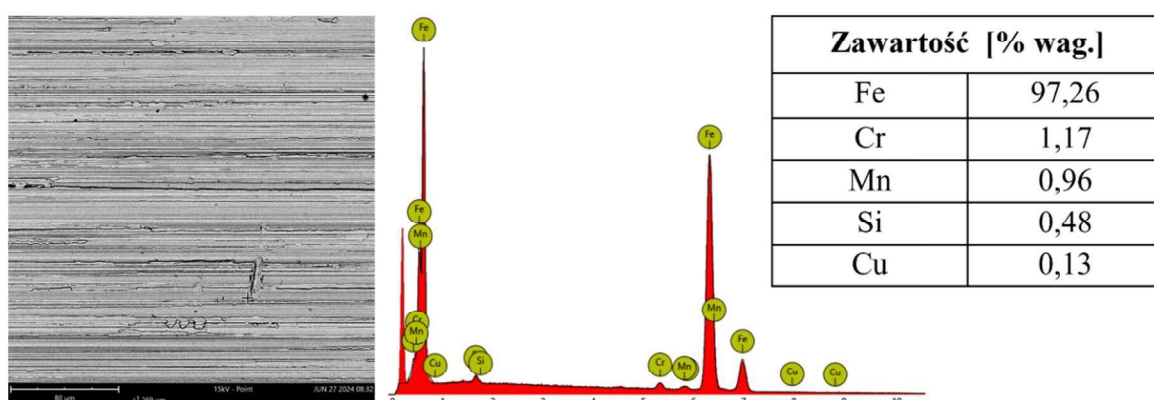
c)



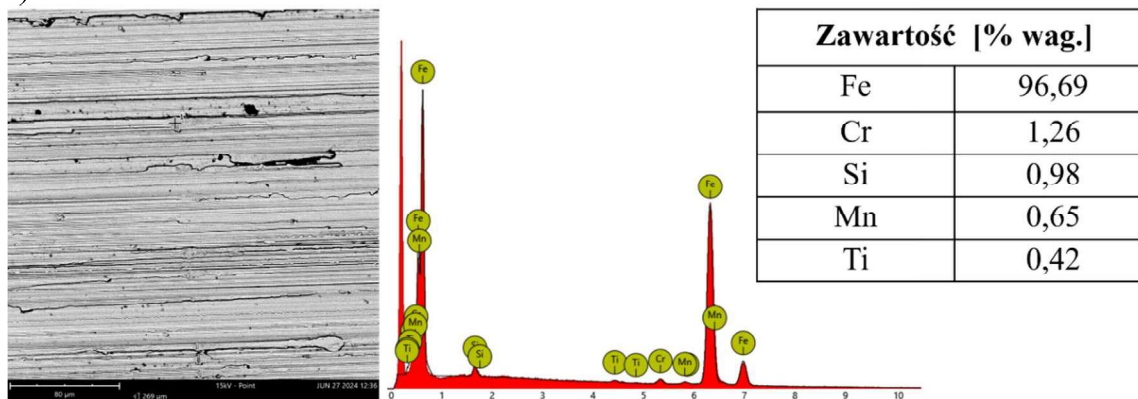
d)



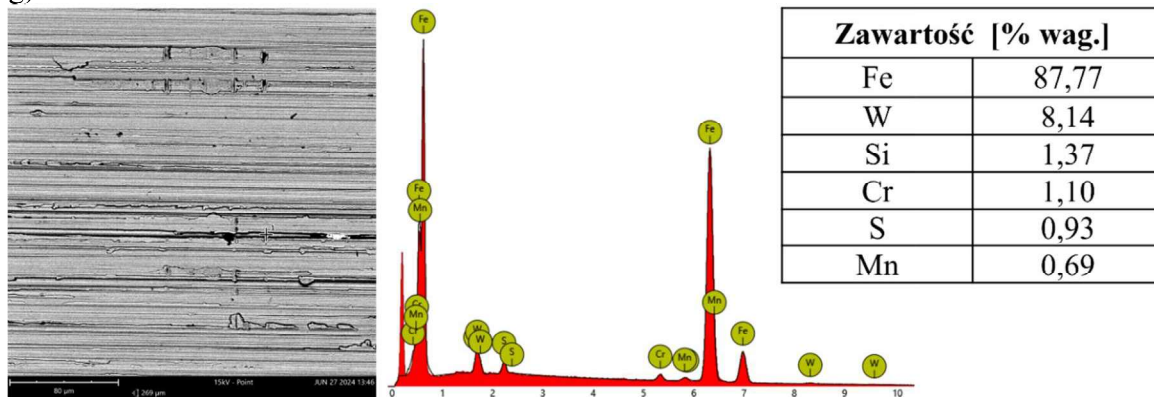
e)



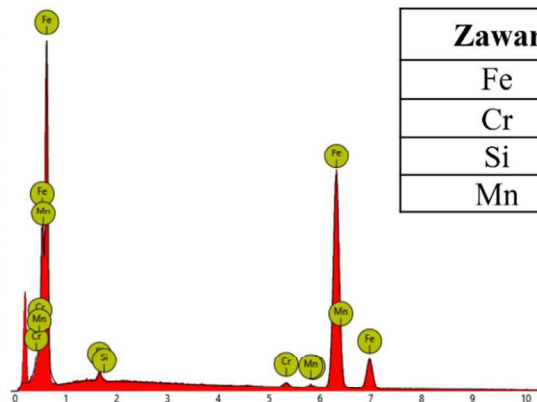
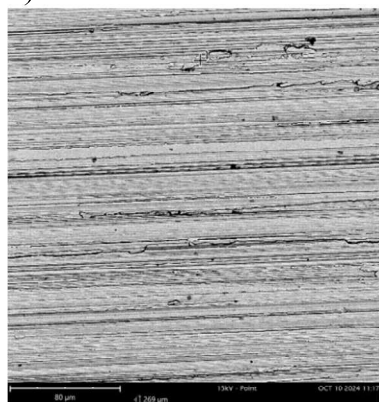
f)



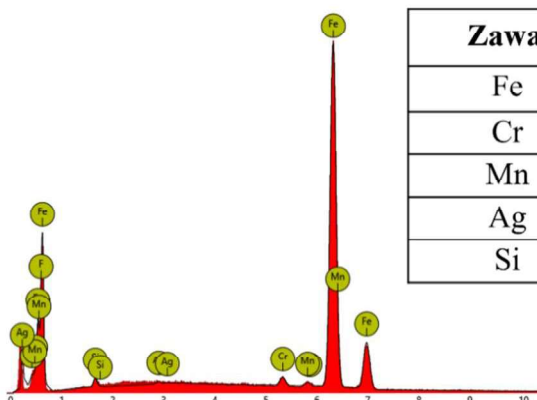
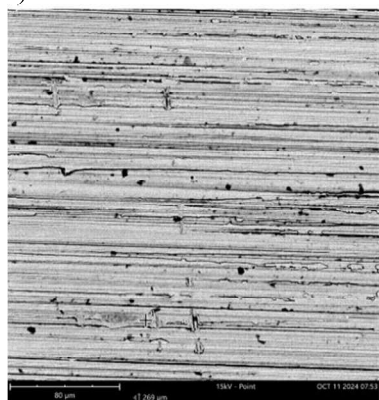
g)



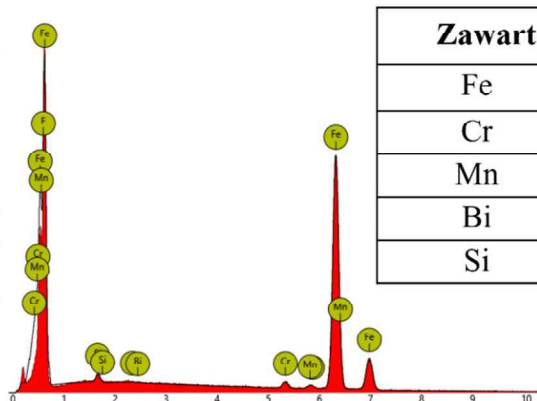
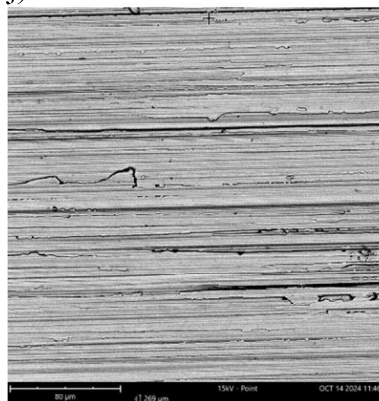
h)



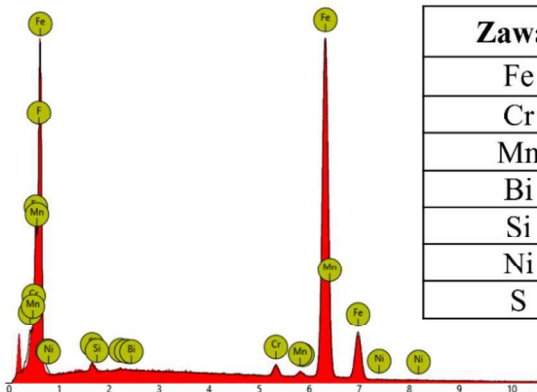
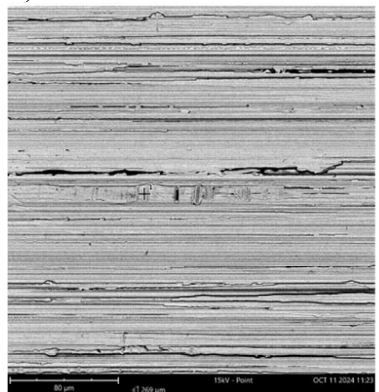
i)

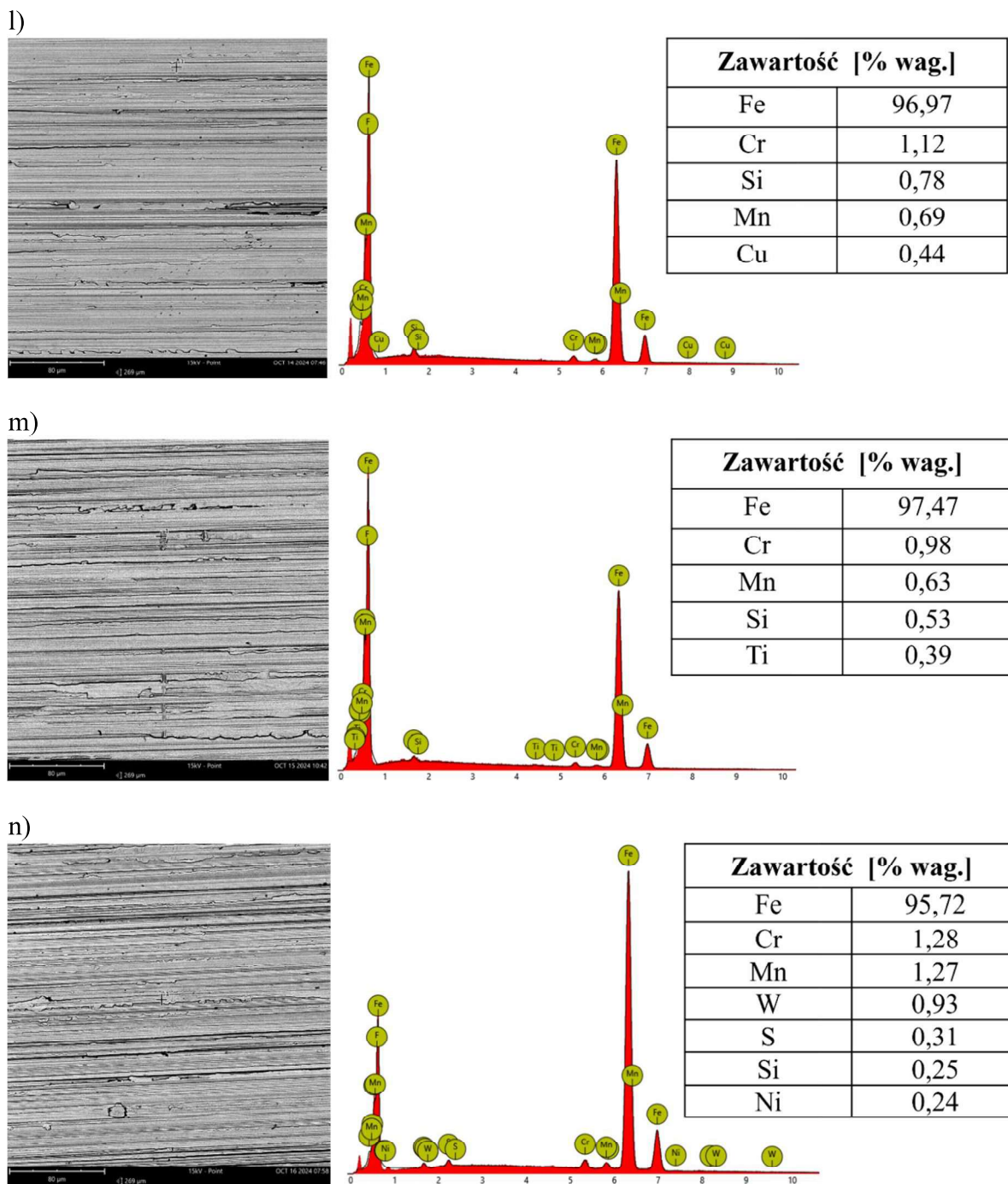


j)



k)





Rys. 71. Obrazy z mikroskopu skaningowego: morfologia powierzchni i charakterystyczne widma (EDS) w wybranych mikroobszarach wzdłuż śladów zużycia tarcz w wyniku kontaktu par trących z zastosowaniem olejów: a) SN, b) SN + Ag, c) SN + Bi₂O₃, d) SN + Bi₂O₃, e) SN + CuO, f) SN + TiO₂, g) SN + WS₂, h) HFN, i) HFN + Ag, j) HFN + Bi₂O₃, k) HFN + Bi₂S₃, l) HFN + CuO, m) HFN + TiO₂ i n) HFN + WS₂.

W analizie elementarnej uwzględniono ilość pierwiastków w zależności od rodzaju materiału i zastosowanego oleju. Skład chemiczny oceniano poprzez oznaczenie obecności pierwiastków takich jak Fe, Cr, Mn, Si, które mają swoje źródło w stali C45, a także pierwiastków Ag, Bi, Cu, Ti, W i S, które pochodzą z zastosowanych nanomateriałów. Brak

pierwiastków analizowanych nanomateriałów w składzie chemicznym stali, z których wykonano kulę i tarczę (odpowiednio stal 100Cr6 i C45), pozwala jednoznacznie przypisać obecność nanocząstek na powierzchni śladów zużycia utworzonych podczas testu tarcia w obecności środka smarnego zawierającego nanocząstki. Podczas analizy EDS składu chemicznego warstwy wierzchniej próbek olejów (zarówno SN jak i HFN) z nanomateriałami na analizowanych tarczach odkryto ślady pierwiastków srebra, bizmutu, miedzi, tytanu i wolframu. Zaobserwowano również akumulację siarki na powierzchni warstw wierzchnich podczas stosowania olejów z dodatkiem nanostruktur Bi_2S_3 i WS_2 . W związku z tym pierwiastki stosowane jako dodatek przeciwzużyciowy ulegają procesowi fizycznej adsorpcji na smarowanych powierzchniach na styku tarciovym. Może to świadczyć o dużej reaktywności chemicznej nanomateriałów [80], potwierdzając jednocześnie, że nanocząstki mogą osadzać się w mikrodefektach powierzchni trących i w pewnym stopniu pełnić rolę „samo naprawczych” [85,164], a także świadczyć o bardzo dobrych właściwościach przeciwciernych [165]. Według pozycji literaturowych [166,167], tzw. produkty rozkładu modyfikują strukturę powierzchni materiałów stykowych, zapobiegając w ten sposób zużyciu tych materiałów. Co więcej dodatki Ag, Bi_2O_3 , Bi_2S_3 , CuO, TiO_2 i WS_2 wpłynęły na wydajność systemu dla przygotowanych olejów. Powstała warstwa przeciwzużyciowa.

Po testach tribologicznych obliczono zużycie objętościowe kul, korzystając z poniższych równań [168]:

$$V_{\text{kuli}} = \frac{1}{3}h^2(3R - h) \quad (11)$$

$$h = R - \sqrt{R^2 - r^2} \quad (12)$$

Gdzie:

r – promień toru zużycia [mm], h – wysokość zużytej powierzchni [mm], R – promień kuli [mm].

Natomiast do obliczeń objętościowego zużycia dysków, wykorzystano równania [168]:

$$V_{\text{dysku}} = AL \quad (13)$$

$$L = 2\pi r \quad (14)$$

Gdzie:

A – powierzchnia śladów zużycia [mm^2], L – długość śladu zużycia [mm], r – promień toru zużycia [mm].

W Tabeli 19 oraz na rysunku 72 podsumowano wyniki analiz, gdzie przedstawiono zużycie objętościowe kul i dysków oraz średnie współczynniki tarcia dla badanych skojarzeń trących z użyciem olejów SN oraz HFN wraz z nanocząstkami. Wskazane jest również odchylenie standardowe pomiarów.

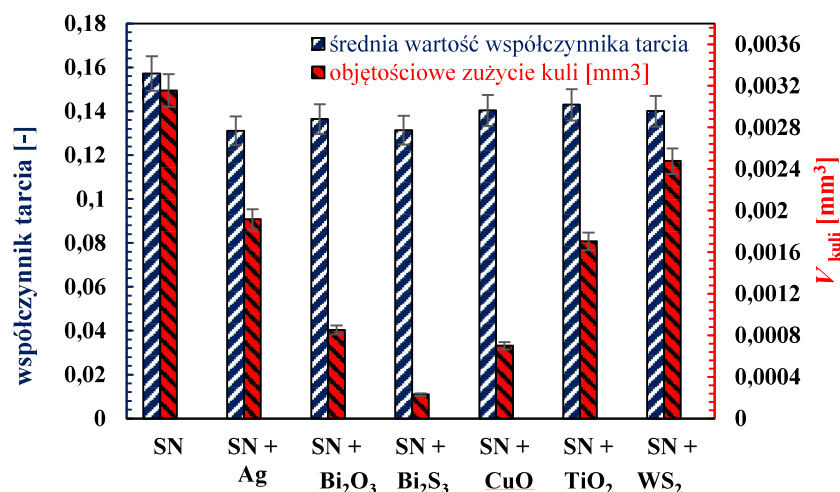
Tabela 19. Wyniki zużycia objętościowego kul oraz średnie wartości współczynników tarcia przy obciążeniu 100 mN.

Próbka	średni współczynnik tarcia [-]	objętościowe zużycie kuli [mm ³]	objętościowe zużycie dysku [mm ³]
SN	0,1572±0,0064	0,0032±0,0010	7,104±0,910
SN+ Ag	0,1314±0,0012	0,0019±0,0006	1,402±0,221
SN+ Bi ₂ O ₃	0,1365±0,0013	0,0009±0,0004	2,412±0,238
SN+ Bi ₂ S ₃	0,1311±0,0006	0,0002±0,0001	1,430±0,143
SN+ CuO	0,1404±0,0020	0,0007±0,0003	4,045±0,712
SN+ TiO ₂	0,1430±0,0017	0,0017±0,0005	1,627±0,351
SN+ WS ₂	0,1401±0,0015	0,0025±0,0005	1,703±0,502
HFN	0,1400±0,0038	0,0016±0,0009	4,422±0,887
HFN+ Ag	0,1297±0,0016	0,0013±0,0006	1,447±0,216
HFN + Bi ₂ O ₃	0,1307±0,0014	0,0015±0,0004	1,512±0,302
HFN + Bi ₂ S ₃	0,1302±0,0012	0,0003±0,0001	0,103±0,0016
HFN+ CuO	0,1352±0,0016	0,0006±0,0002	0,223±0,030
HFN+ TiO ₂	0,1359±0,0014	0,0006±0,0003	0,614±0,086
HFN+ WS ₂	0,1346±0,0015	0,0003±0,0001	0,643±0,092

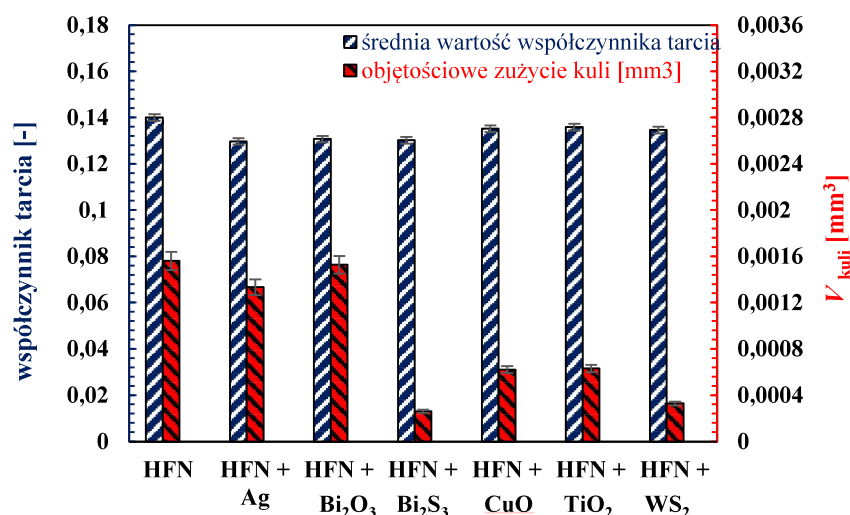
Na podstawie wyników w tabeli 19 stwierdzono, że zastosowanie dodatków w postaci nanocząstek w olejach SN i HFN prowadzi do redukcji średniego współczynnika tarcia oraz istotnego zmniejszenia zużycia objętościowego kuli i dysku. W serii próbek na bazie oleju SN największą redukcję tarcia ~16% uzyskano dla dodatku nanomateriałów Bi₂S₃ i Ag. Natomiast najbardziej wyraźne obniżenie zużycia kuli odnotowano w przypadku SN + Bi₂S₃ ~94%. W serii próbek na bazie oleju HFN redukcja tarcia była mniejsza do ~7%, jednak zużycie dysku uległo znacznemu obniżeniu, szczególnie dla HFN + Bi₂S₃ ~98%. Wyniki wskazują, że mechanizmy działania dodatków nanomateriałów obejmują zarówno modyfikację tarcia, jak i silne działanie przeciwwzużyciowe związane z tworzeniem warstw tribologicznych oraz ograniczeniem kontaktu metal-metal.

Biorąc pod uwagę, że wcześniej wykazano, iż obecność nanocząstek w olejach SN i HFN stanowiące układ odniesienia, zmniejsza współczynnik tarcia (rys. 67) i zużycie (rys. 68 – 70 i 72), a także analiza SEM – EDS wykazała udział pierwiastków nanomateriałów w śladach powierzchni zużycia (rys. 71), można jednoznacznie stwierdzić, że nanocząstki tworzą warstwę ochronną [169] podczas testów tarcowych.

a)



b)

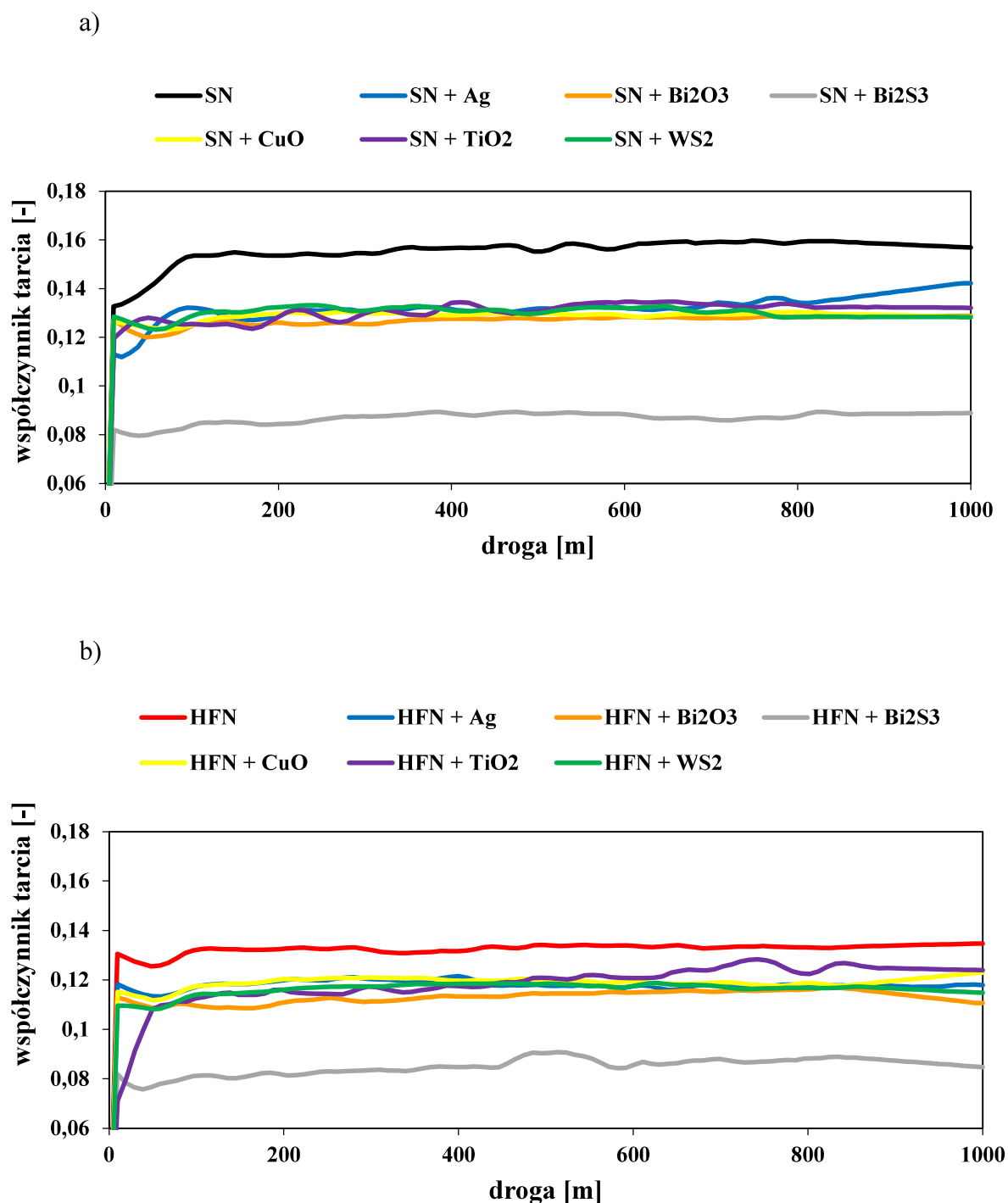


Rys. 72. Wykresy zużycia objętościowego kul oraz średnie wartości współczynników tarcia przy obciążeniu 100 mN dla olejów: a) SN bez i z nanocząstkami oraz b) HFN bez i z nanocząstkami.

Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że przy niskim obciążeniu 100 mN proces zużycia był silnie determinowany adhezją, jednak obecność nanocząstek – szczególnie Bi₂S₃ – znacząco ograniczyła kontakt adhezyjny dzięki tworzeniu stabilnych warstw tribologicznych i wypełnianiu mikronierówności, co umożliwiło przejście układu z reżimu granicznego w warunki mieszanego smarowania. W efekcie nastąpiła wyraźna redukcja współczynnika tarcia oraz znaczne obniżenie zużycia objętościowego kul i dysków dla olejów SN i HFN, z czego największy efekt ochronny wykazał olej HFN + Bi₂S₃.

10.2. Badania w makroskali na aparacie T-11

Wyniki badań przedstawiono w formie wykresów zmiany współczynnika tarcia w czasie przebiegu testów. Na rysunku 73 zaprezentowano charakterystyki tribologiczne przeprowadzonych testów uzyskanych przy użyciu tribometru T-11 dla skojarzenia trącego kula – stal 100Cr6 oraz tarcza – stal C45 przy obciążeniu 30 N na dystansie 1000 m.



Rys. 73. Przebieg zmian współczynnika tarcia dla próbek olejów: a) SN bez i z nanocząstkami oraz b) HFN bez i z nanocząstkami Ag, Bi₂O₃, Bi₂S₃, CuO, TiO₂ i WS₂ przy obciążeniu 30 N.

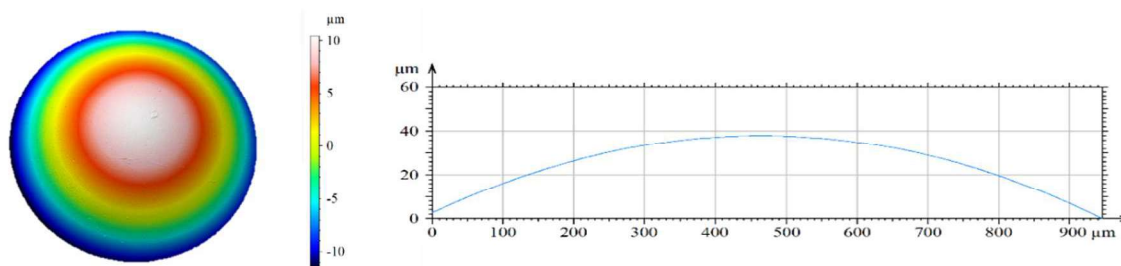
Analizując przebiegi zmian współczynników tarcia dla testów tribologicznych prowadzonych przy obciążeniu 30 N w makroskali, zaobserwowano wyraźne zróżnicowanie właściwości smarnych poszczególnych kompozycji olejów na bazie SN. Najmniejszą średnią wartość współczynnika tarcia, wynoszącą 0,086 odnotowano dla próbki SN + Bi₂S₃, co potwierdza jej najwyższą skuteczność w redukcji tarcia i zużycia w tej serii badań. Relatywnie niskie wartości uzyskano również dla próbek SN + TiO₂, SN + Ag oraz SN + Bi₂O₃, natomiast największą średnią wartość współczynnika tarcia równą 0,154 stwierdzono dla czystego oleju SN, co wskazuje na jego najniższą efektywność smarną w porównaniu z układami zawierającymi nanocząstki.

Zbliżone tendencje zaobserwowano w odniesieniu do olejów na bazie HFN. Najniższą średnią wartość współczynnika tarcia, równą 0,084 uzyskano dla próbki HFN + Bi₂S₃, co czyni ją najbardziej efektywną kompozycją w całym zestawie badawczym dla obciążenia 30 N. Kolejno obniżone wartości współczynnika tarcia odnotowano dla próbek HFN + WS₂, HFN + Bi₂O₃ oraz HFN + Ag, natomiast najwyższy współczynnik tarcia w tej serii, równy 0,131, wystąpił dla czystego oleju HFN, co – podobnie jak w przypadku oleju SN – podkreśla istotny wpływ nanocząstek na poprawę właściwości tribologicznych.

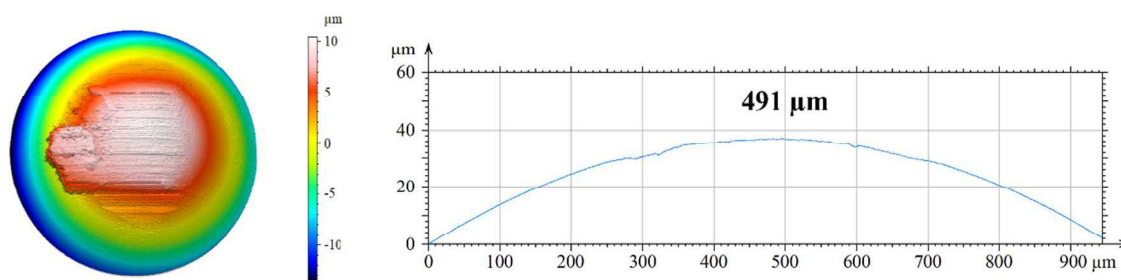
Następnie tak samo jak w przypadku w mikroskali, przeprowadzono badania topografii powierzchni kul i tarcz przy użyciu mikroskopu konfokalnego. Wyniki tych analiz podsumowano na rysunkach 74 oraz 75.

Na rysunku 74 przedstawiono obrazy izometryczne oraz profile pierwotne kul po badaniach tarciovych.

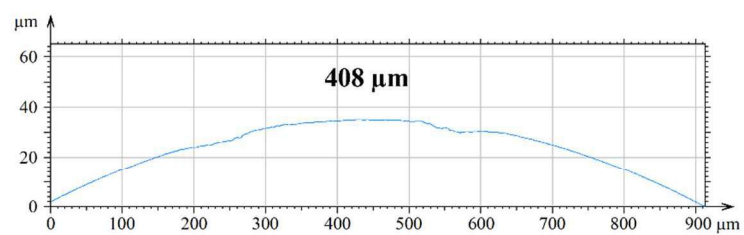
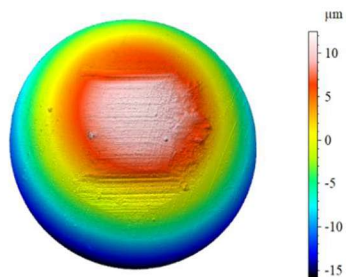
a)



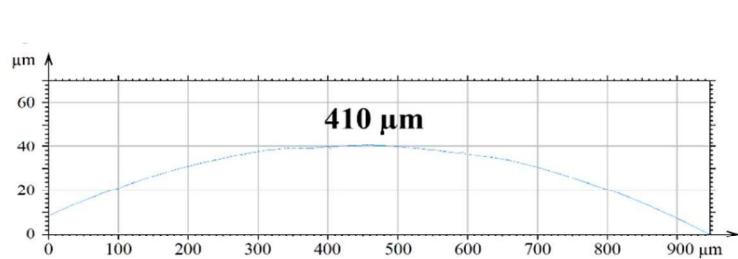
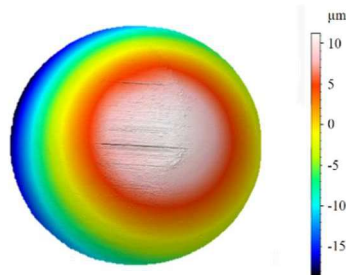
b)



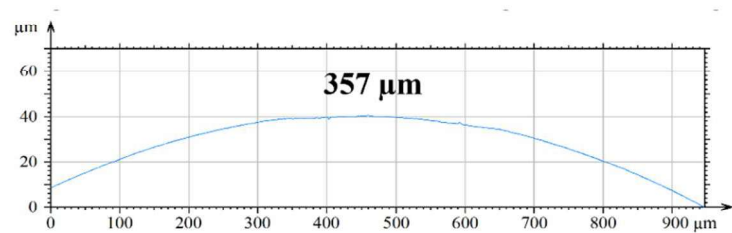
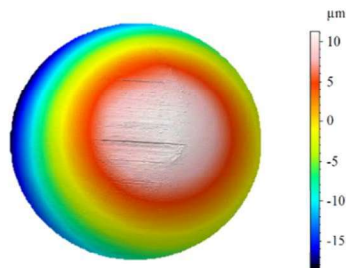
c)



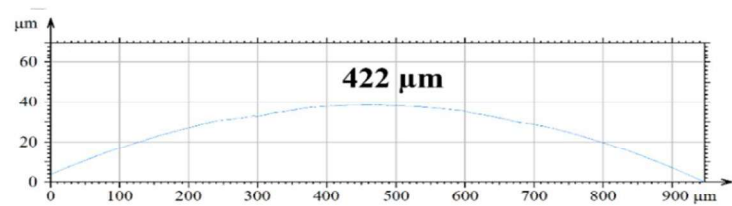
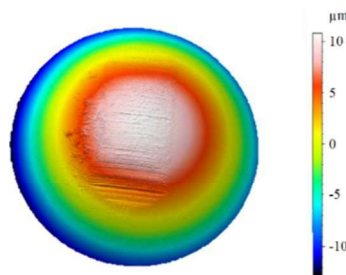
d)



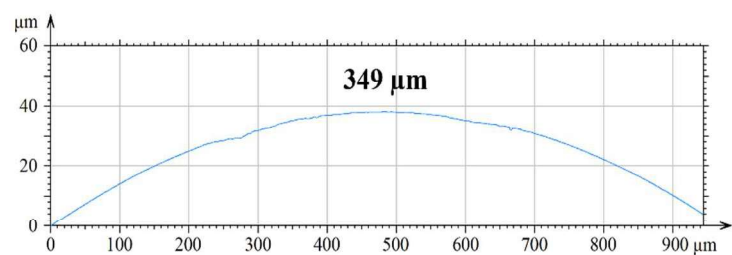
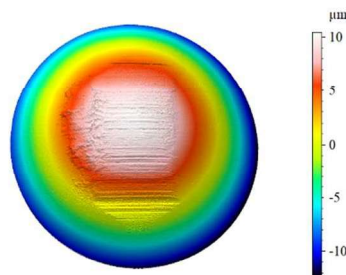
e)



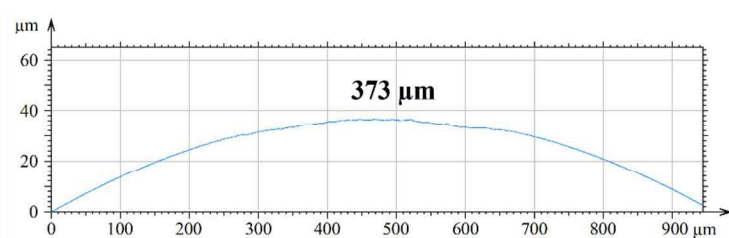
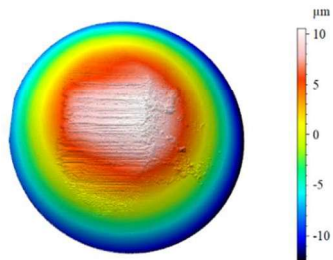
f)



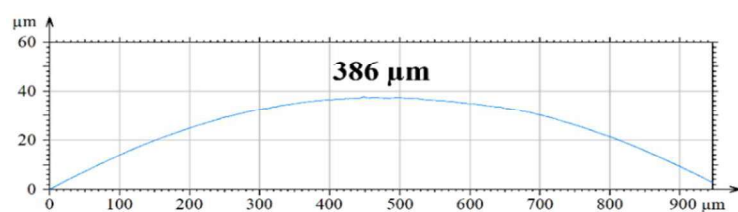
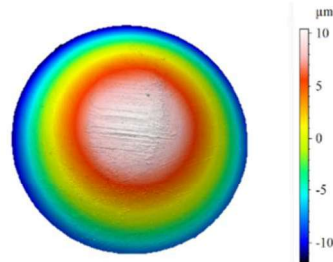
g)



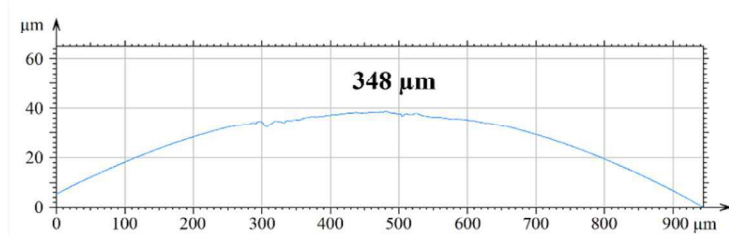
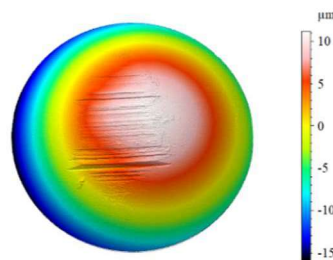
h)



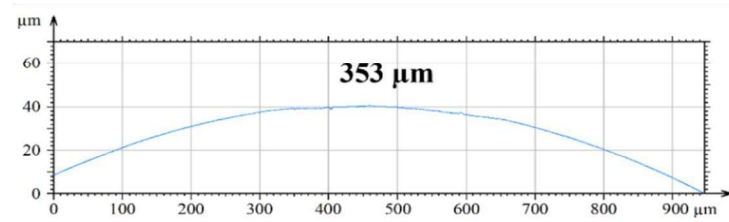
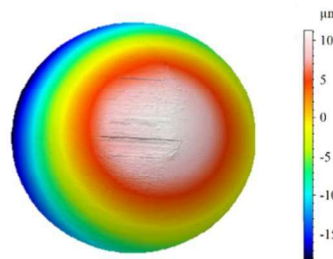
i)



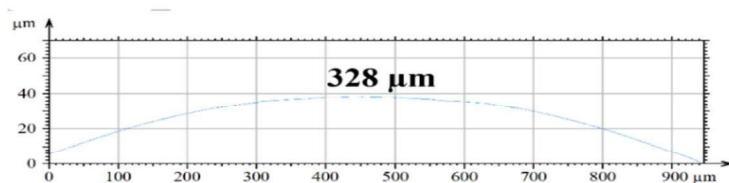
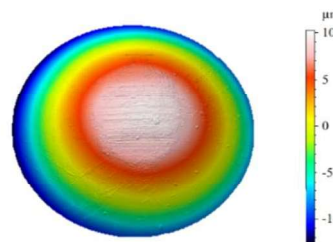
j)

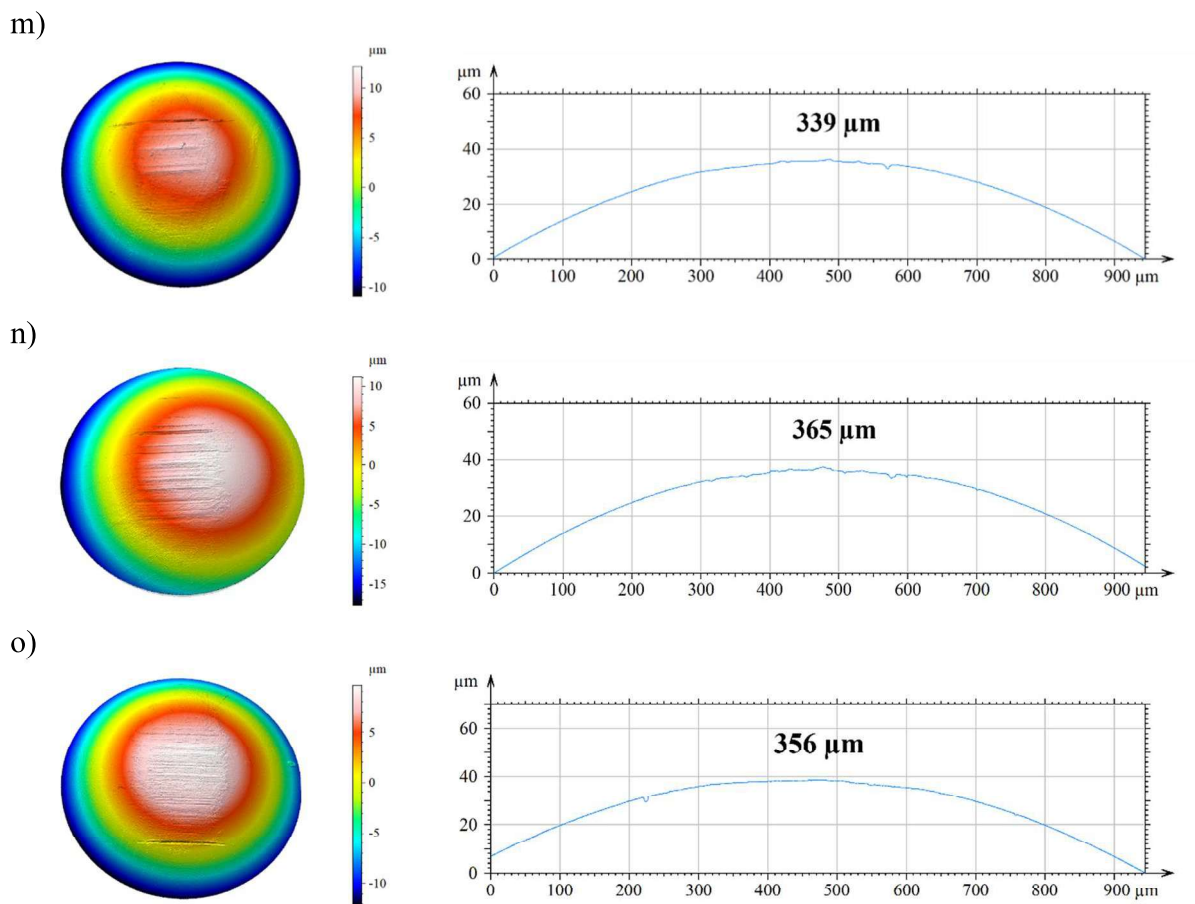


k)



l)





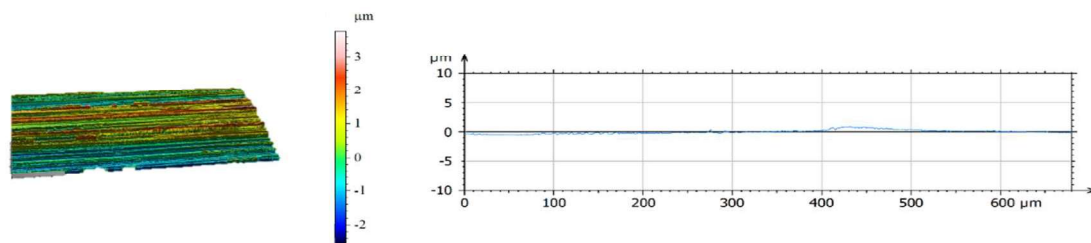
Rys. 74. Obrazy izometryczne oraz profile kul a) pierwotne przed i po testach tribologicznych z zastosowaniem olejów b) SN, c) SN + Ag, d) SN + Bi_2O_3 , e) SN + Bi_2O_3 , f) SN + CuO, g) SN + TiO_2 , h) SN + WS_2 , i) HFN, j) HFN + Ag, k) HFN + Bi_2O_3 , l) HFN + Bi_2S_3 , m) HFN + CuO, n) HFN + TiO_2 i o) HFN + WS_2 .

Porównując ślady zużycia kul najmniejszą średnicę wytarcia odnotowano w skojarzeniu trącym podczas testu z wykorzystaniem nanostruktur Bi_2S_3 w oleju HFN, w którym wyniosła 0,328 mm, a dla czystego oleju HFN średnica wytarcia była większa i wyniosła 0,386 mm. Natomiast przy zastosowaniu oleju SN średnica zużycia kuli była największa i wyniosła 0,491 mm, podczas gdy dla oleju SN + Bi_2S_3 0,357 mm. Smarowanie olejem SN + Bi_2S_3 zmniejszyło zużycie objętościowe kul o ponad 72 % w porównaniu do smarowania czystym olejem SN. Tymczasem zastosowanie oleju HFN + Bi_2S_3 spowodowało redukcję o 47 % objętościowego zużycia kul względem oleju HFN. Wyniki te potwierdzają, że nanocząstki są zdolne do osadzania się w mikrodefektach powierzchni i mogą w ograniczonym stopniu pełnić rolę „samo naprawczych” [164]. Podsumowując, nanostruktury siarczku bizmutu wykazały najbardziej korzystny wpływ na zmniejszenie tarcia i zużycia w obu bazach

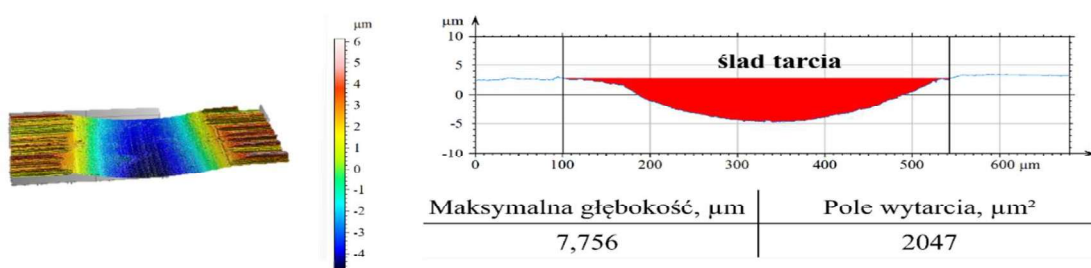
analizowanych olejów, co jednoznacznie potwierdza ich wysoką efektywność tribologiczną [165].

Na rysunku 75 przedstawiono obrazy izometryczne oraz profile pierwotne tarcz po badaniach tarcowych przy zadanych warunkach smarowania.

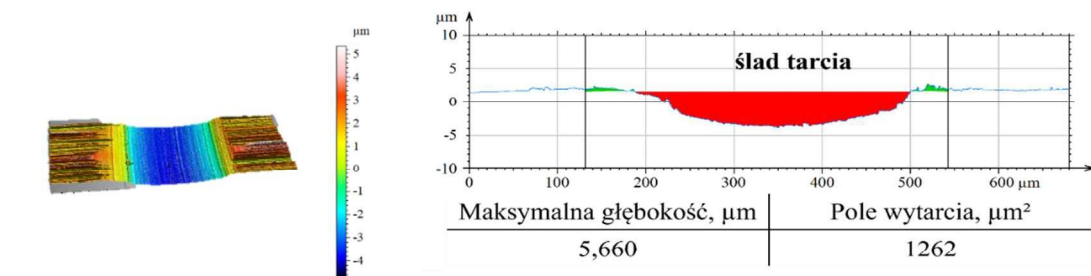
a)



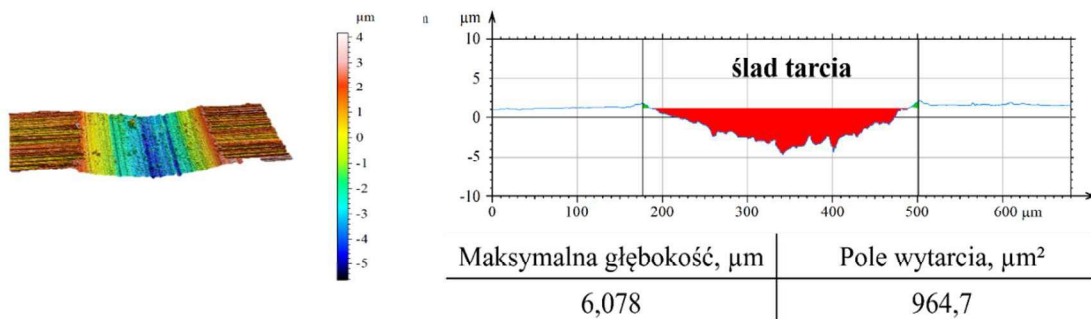
b)



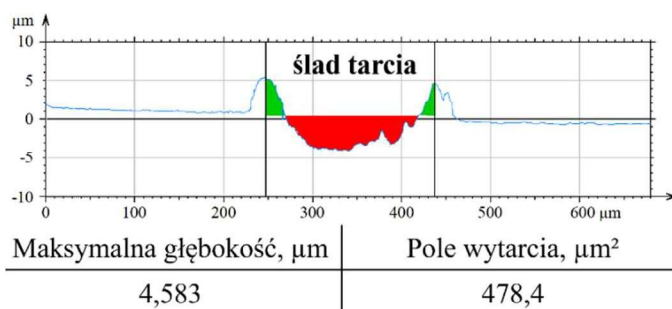
c)



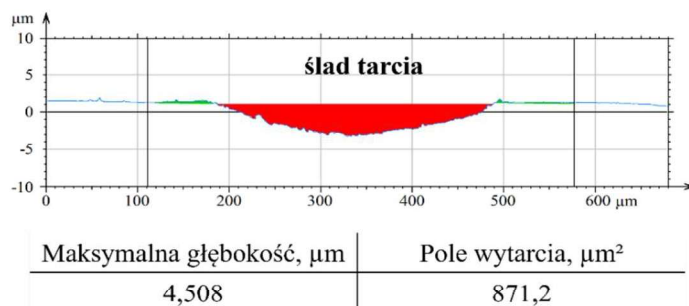
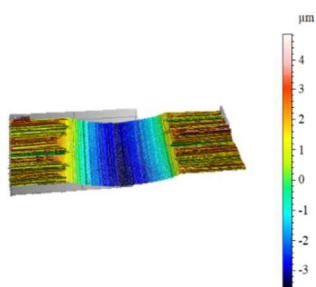
d)



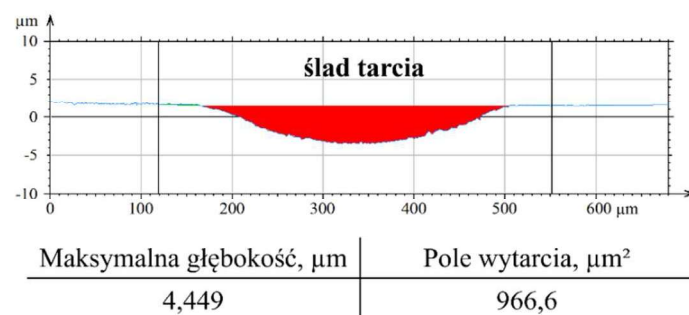
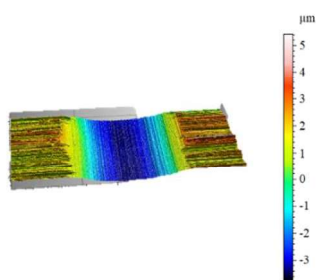
e)



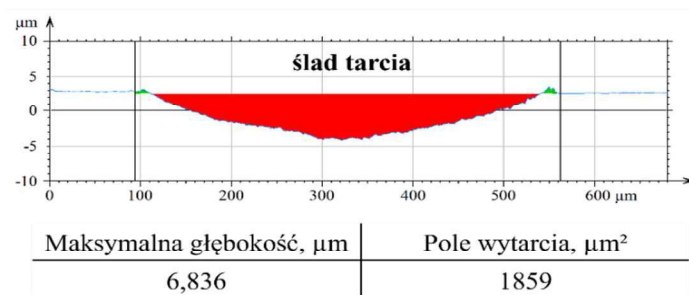
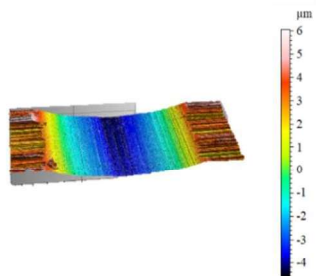
f)



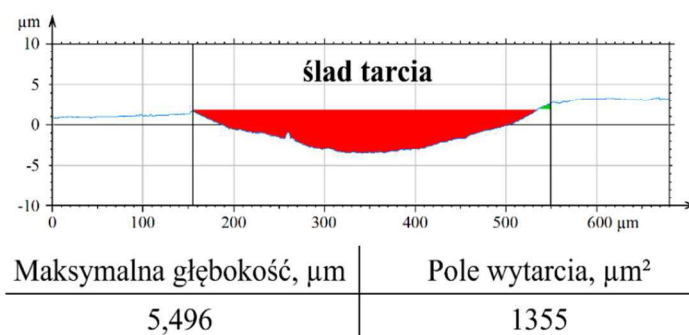
g)



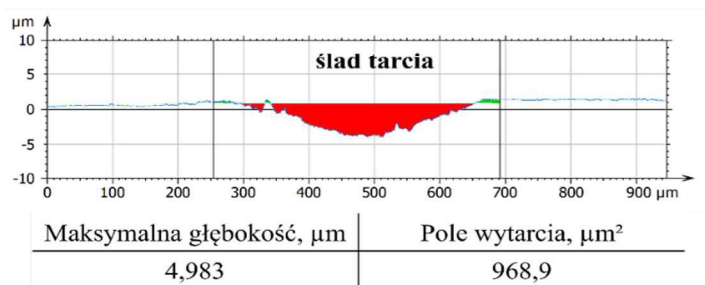
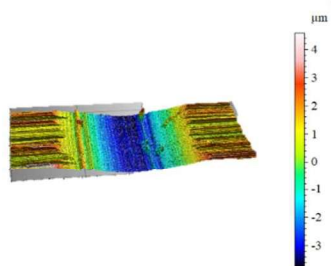
h)



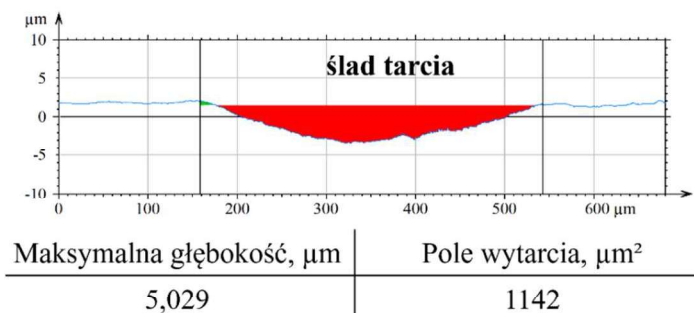
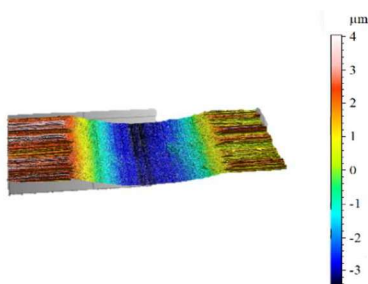
i)



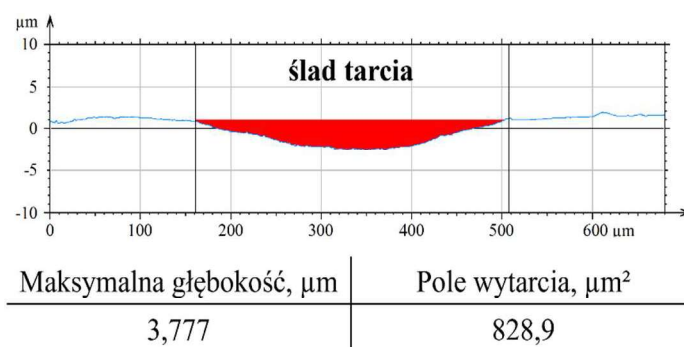
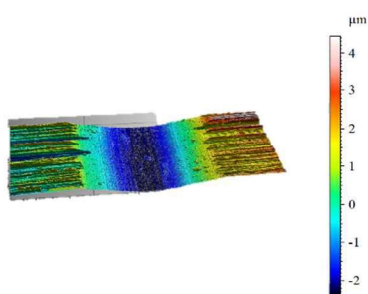
j)



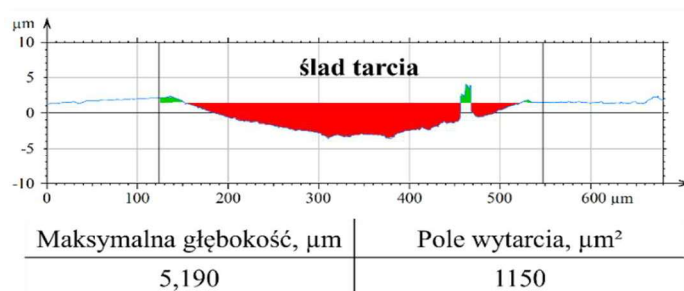
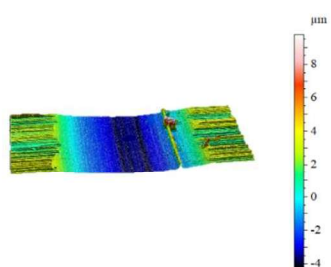
k)



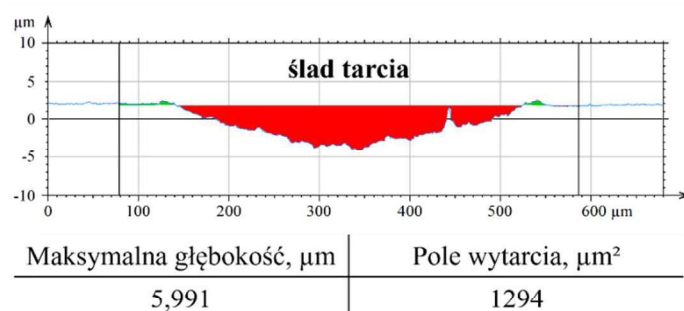
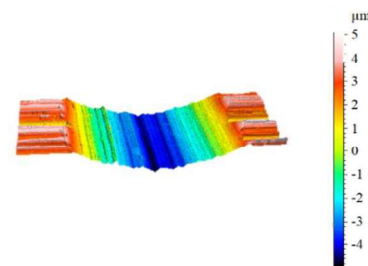
l)



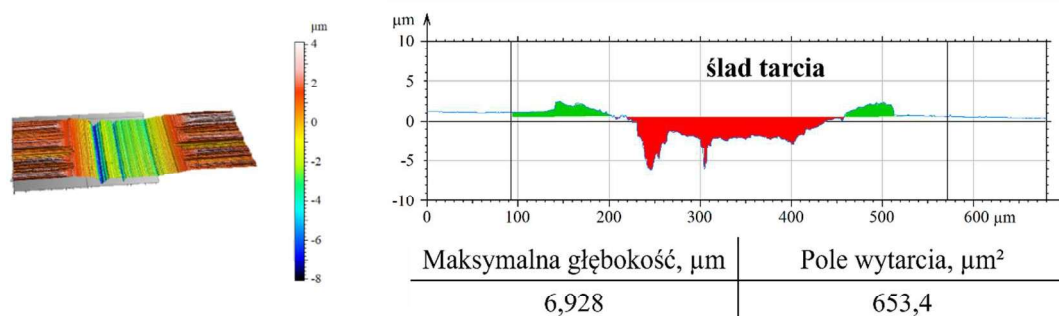
m)



n)



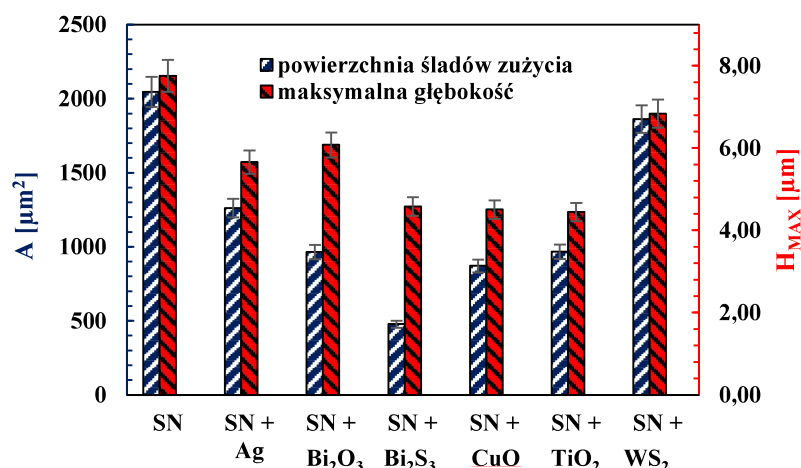
o)



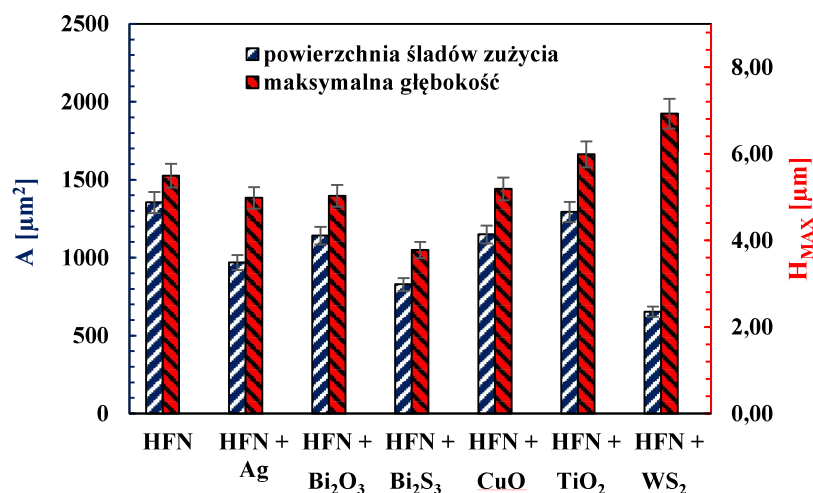
Rys. 75. Obrazy izometryczne oraz profile tarcz a) pierwotne przed i po testach tribologicznych z zastosowaniem olejów b) SN, c) SN + Ag, d) SN + Bi₂O₃, e) SN + Bi₂O₃, f) SN + CuO, g) SN + TiO₂, h) SN + WS₂, i) HFN, j) HFN + Ag, k) HFN + Bi₂O₃, l) HFN + Bi₂S₃, m) HFN + CuO, n) HFN + TiO₂ i o) HFN + WS₂.

Analizując profile chropowatości dla tarcz przy obciążeniu 30 N zaobserwowano, że próbki olejów z dodatkami nanocząstek przyczyniły się do uzyskania niższych wartości pola wytarcia w porównaniu do próbek olejów bez dodatków nanomateriałów, co jest zgodne ze wcześniejszymi badaniami w mikroskali. Przeprowadzono analizę maksymalnej głębokości i powierzchni śladów zużycia na tarczach. Okazało się, że największe zużycie uzyskano przy zastosowaniu czystego oleju smarowego SN. Analiza porównawcza profili chropowatości pokazuje wyraźnie, że dla konfiguracji kula-tarcza wartości szczytowe były najwyższe w warunkach tarcia przy smarowaniu czystym olejem SN. W tym przypadku zaobserwowane ślady zużycia miały głębokość 7,76 μm i powierzchnię wytarcia 2047 μm^2 . Natomiast przy zastosowaniu oleju HFN ślady zużycia były mniejsze o głębokości 5,50 μm i powierzchni wytarcia 1355 μm^2 . Kiedy układ kula-tarcza był smarowany zarówno olejem SN jak i HFN z dodatkiem nanocząstek wgłębienia na dysku były znacznie mniejsze. Przy zastosowaniu oleju z dodatkiem nanostruktur Bi₂S₃ uzyskano najmniejsze wartości powierzchni zużycia, która przy zastosowaniu oleju SN + Bi₂S₃ wyniosła 478 μm^2 , a maksymalna głębokość 4,58 μm , co stanowiło zmniejszenie zużycia objętościowego dysku o 83 % względem czystego oleju SN. Natomiast przy zastosowaniu oleju HFN + Bi₂S₃ uzyskano najmniejszą maksymalną głębokość, która wyniosła 3,78 μm , zaś powierzchnia zużycia 829 μm^2 , co stanowiło zmniejszenie zużycia objętościowego dysku o 56 % względem oleju HFN. Należy zatem stwierdzić, że zastosowanie dodatków w postaci nanocząstek, zarówno w oleju SN, jak i HFN, poprawia parametry topografii powierzchni. Wskaźniki zużycia, maksymalna głębokość zużycia i powierzchnia zużycia, które zostały zmierzone w przekroju zestawiono na rysunku 76.

a)



b)



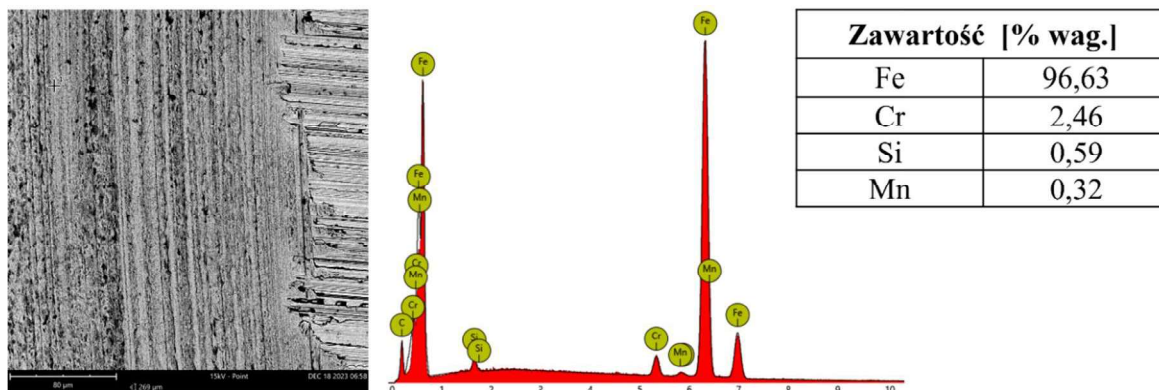
Rys. 76. Powierzchnia zużycia (A) i jej maksymalna głębokość (H) na przekroju śladów zużycia po testach tribologicznych dla olejów: a) SN bez i z nanocząstkami oraz b) HFN bez i z nanocząstkami.

W warunkach obciążenia 30 N, analogicznie jak przy 100 mN, uzyskane obniżenie maksymalnej głębokości i powierzchni śladów zużycia wynika z połączenia korzystnych cech oleju HFN (większa lepkość i gęstość oraz niższe napięcie powierzchniowe sprzyjające stabilizacji warstwy smarnej) z działaniem nanostruktur – szczególnie Bi₂S₃ – które wypełniają mikronierówności, ograniczają adhezję i tworzą trwałe warstwy tribochemiczne (synergia Bi–S), skutecznie redukując kontakt metal–metal. W konsekwencji najniższe wartości maksymalnej głębokości i powierzchni śladów zużycia uzyskano dla układów z Bi₂S₃ (SN + Bi₂S₃ i HFN + Bi₂S₃), potwierdzając najwyższą efektywność tych kompozycji. Jednocześnie, w olejach na bazie SN wyniki są wyraźnie mniej korzystne niż w HFN, ponieważ mniej sprzyjające właściwości fizykochemiczne SN (niższa lepkość i gęstość oraz wyższe napięcie

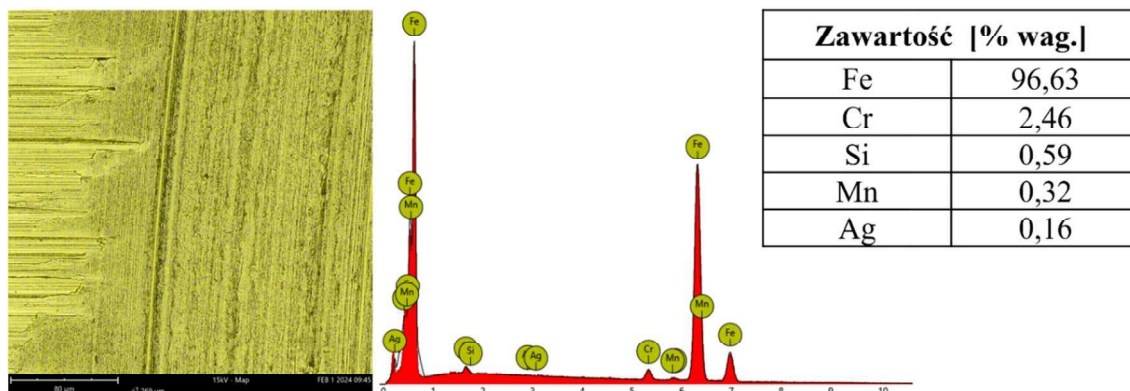
powierzchniowe) ograniczają nośność warstwy smarnej i redukują skuteczność działania nanocząstek, mimo że pozostają one tribologicznie aktywne przy tym samym stężeniu (0,05%).

W kolejnym etapie badań przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom XL wyposażonego w mikroanalizator EDS przeprowadzono analizę składu chemicznego na powierzchni tarcz – stal C45 w miejscach wytarcia. Na rys. 77 przedstawiono wyniki analiz po testach z użyciem olejów SN oraz HFN wraz z nanocząstkami.

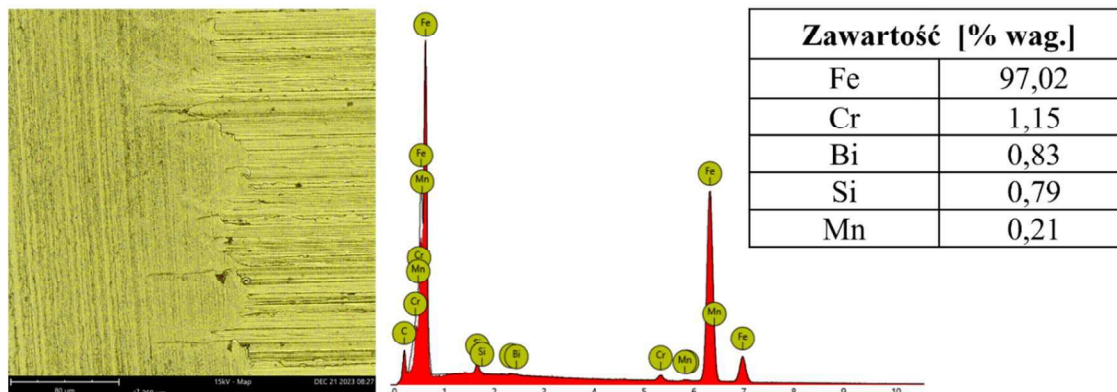
a)



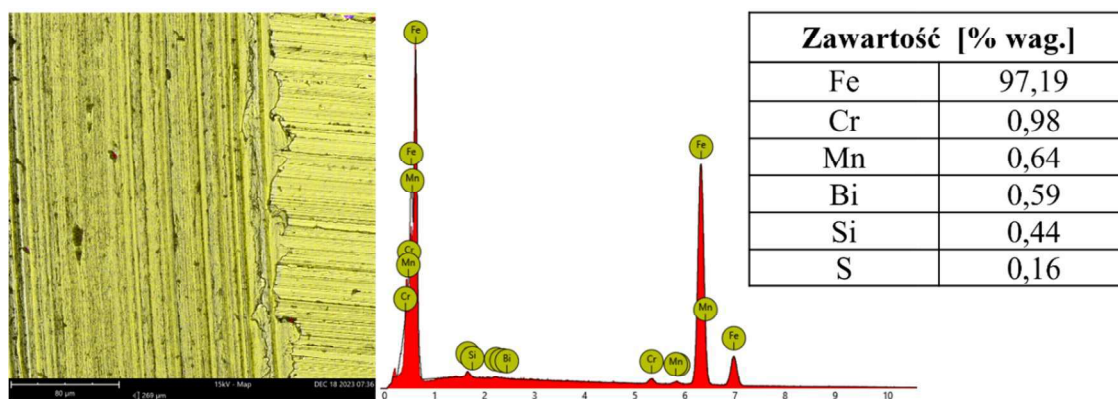
b)



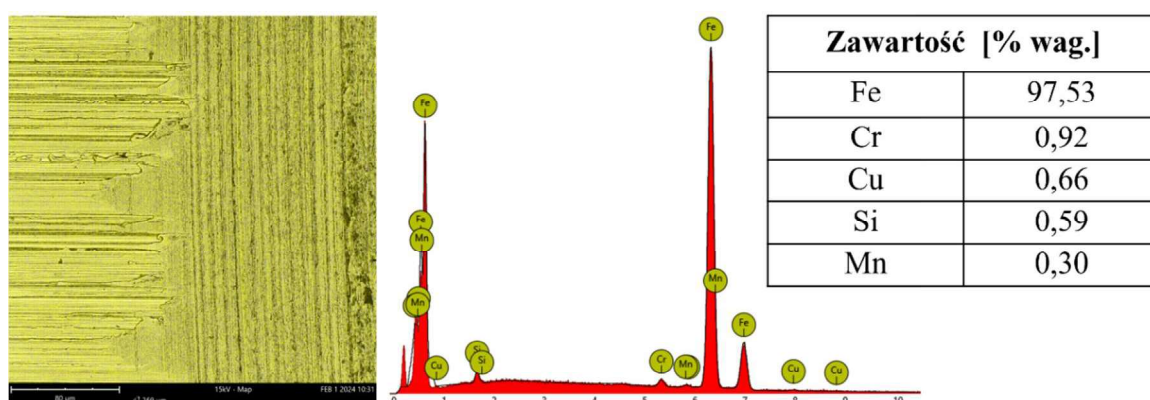
c)



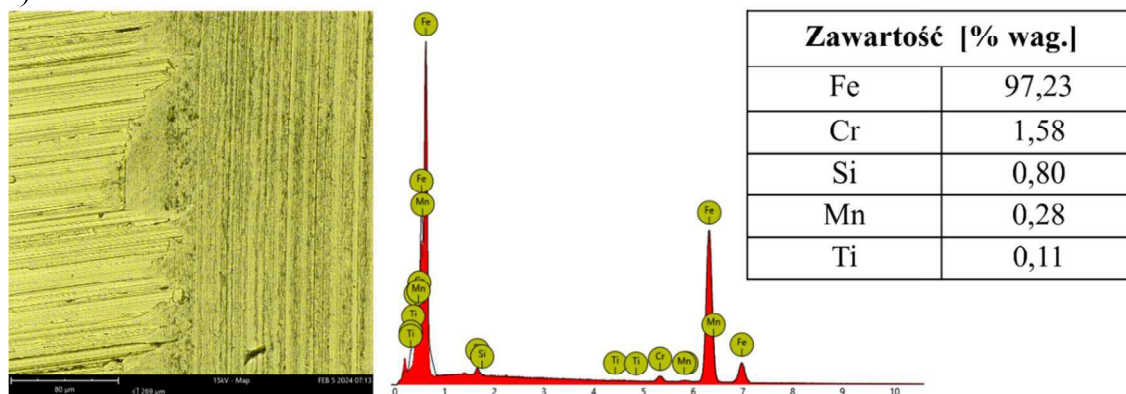
d)



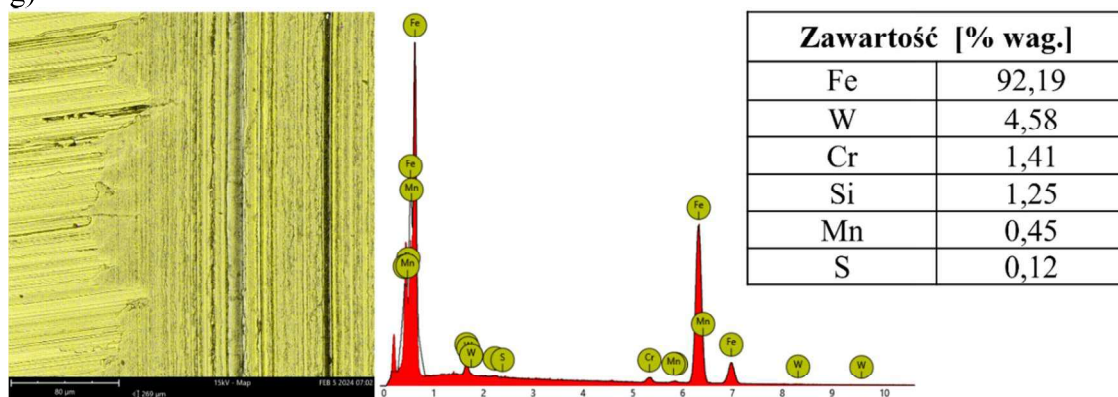
e)



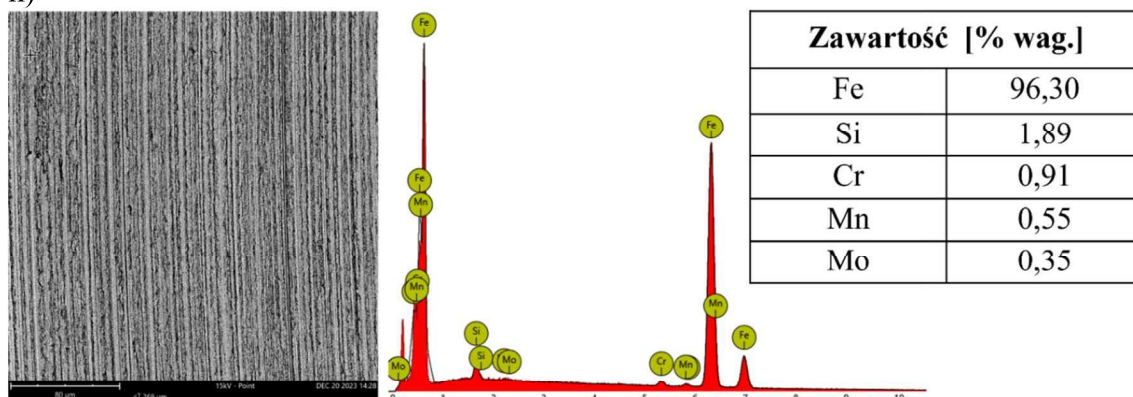
f)



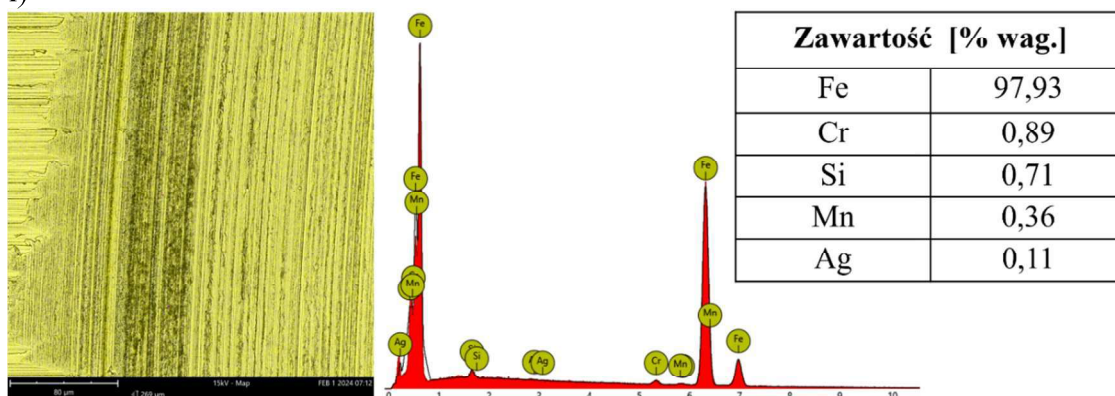
g)



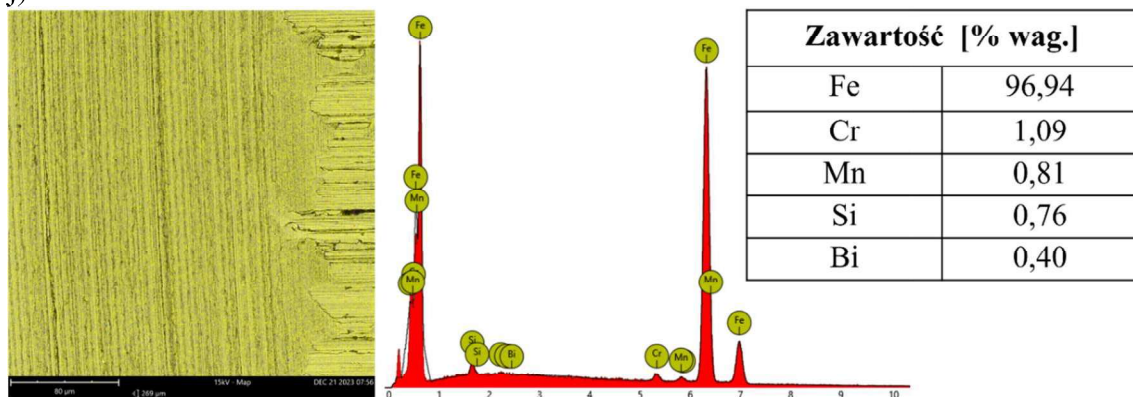
h)



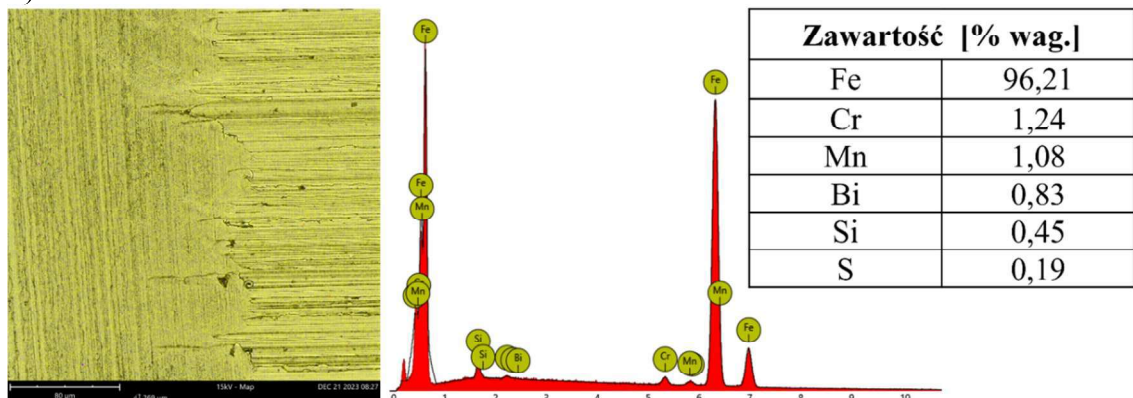
i)

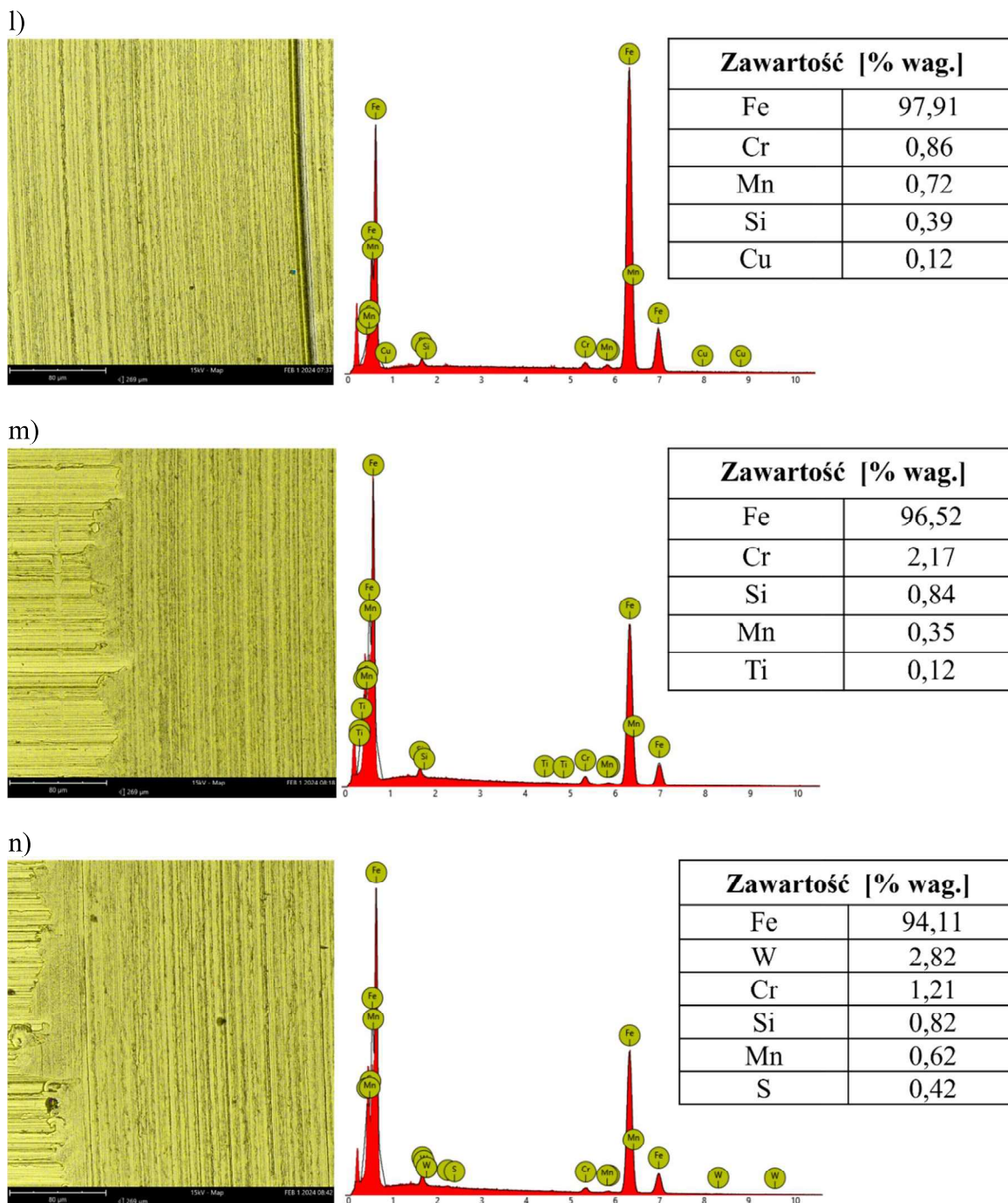


j)



k)





Rys. 77. Obrazy z mikroskopu skaningowego: morfologia powierzchni i charakterystyczne widma (EDS) w wybranych mikroobszarach wzdłuż śladów zużycia tarcz w wyniku kontaktu par trących z zastosowaniem olejów: a) SN, b) SN + Ag, c) SN + Bi₂O₃, d) SN + Bi₂O₃, e) SN + CuO, f) SN + TiO₂, g) SN + WS₂, h) HFN, i) HFN + Ag, j) HFN + Bi₂O₃, k) HFN + Bi₂S₃, l) HFN + CuO, m) HFN + TiO₂ i n) HFN + WS₂.

W analizie EDS wykonanej po testach przy obciążeniu 30 N określono zawartość pierwiastków pochodzących zarówno ze stali C45 (Fe, Cr, Mn, Si), jak i z zastosowanych nanomateriałów (Ag, Bi, Cu, Ti, W, S). Obecność pierwiastków w śladach zużycia potwierdza, że nanocząstki skutecznie docierają do strefy tarcia i pozostają na powierzchni, tworząc

ochronną wieloskładnikową warstwę tribologiczną. Szczególnie widoczna akumulacja siarki w próbkach z Bi_2S_3 oraz WS_2 wskazuje na powstawanie warstw siarczkowych, które zmniejszają siły ścinania i ograniczają bezpośredni kontakt metal–metal. Jednocześnie obserwowane obniżenie udziału pierwiastków stali C45 świadczy o tym, że podłoże jest skutecznie oddzielone przez warstwę ochronną, co zmniejsza zużycie adhezyjne i abrazyjne. Uzyskane wyniki są zgodne z mechanizmami opisanymi w mikroskali, gdzie wykazano procesy adsorpcji i wypełniania mikronierówności, które odpowiadają za spadek współczynnika tarcia oraz zmniejszenie głębokości i powierzchni śladów zużycia. Warstwa tribologiczna powstaje zarówno w przypadku oleju SN, jak i HFN, jednak dla oleju HFN jest bardziej stabilna dzięki korzystniejszym właściwościom fizykochemicznym bazy. Wyniki EDS jednoznacznie potwierdzają więc, że nanocząstki aktywnie tworzą ochronną warstwę na powierzchni, co jest główną przyczyną redukcji tarcia i zużycia przy obciążeniu 30 N.

Po testach tribologicznych obliczono zużycie objętościowe kul oraz dysków, korzystając z równań (11 - 14) podobnie jak w omawianym poprzednio przypadku badań w mikroskali. W tabeli 20 oraz na rysunkach 74 i 75 przedstawiono zużycie objętościowe kul i dysków oraz średnie współczynniki tarcia dla badanych skojarzeń trących z użyciem olejów SN oraz HFN wraz z nanocząstkami. Wskazane jest również odchylenie standardowe pomiarów.

Tabela 20. Wyniki zużycia objętościowego kul i dysków oraz średnie wartości współczynników tarcia przy obciążeniu 30 N.

Próbka	średni współczynnik tarcia [-]	objętościowe zużycie kuli [mm^3]	objętościowe zużycie dysku [mm^3]
SN	$0,1541 \pm 0,0039$	$0,0154 \pm 0,0011$	$90,214 \pm 2,516$
SN+ Ag	$0,1308 \pm 0,0021$	$0,0073 \pm 0,0008$	$39,645 \pm 1,384$
SN+ Bi_2O_3	$0,1258 \pm 0,0014$	$0,0075 \pm 0,0005$	$36,223 \pm 1,357$
SN+ Bi_2S_3	$0,0861 \pm 0,0008$	$0,0043 \pm 0,0002$	$15,017 \pm 1,013$
SN+ CuO	$0,1276 \pm 0,0023$	$0,0084 \pm 0,0004$	$32,807 \pm 1,248$
SN+ TiO_2	$0,1294 \pm 0,0028$	$0,0039 \pm 0,0003$	$42,543 \pm 1,432$
SN+ WS_2	$0,1288 \pm 0,0027$	$0,0051 \pm 0,0006$	$81,734 \pm 2,475$
HFN	$0,1314 \pm 0,0033$	$0,0059 \pm 0,0009$	$59,642 \pm 1,391$
HFN+ Ag	$0,1169 \pm 0,0024$	$0,0039 \pm 0,0007$	$30,409 \pm 1,276$
HFN+ Bi_2O_3	$0,1120 \pm 0,0018$	$0,0041 \pm 0,0004$	$50,219 \pm 1,434$
HFN+ Bi_2S_3	$0,0842 \pm 0,0007$	$0,0031 \pm 0,0002$	$26,011 \pm 1,022$
HFN+ CuO	$0,1178 \pm 0,0014$	$0,0035 \pm 0,0003$	$43,345 \pm 1,359$
HFN+ TiO_2	$0,1174 \pm 0,0021$	$0,0047 \pm 0,0004$	$56,933 \pm 1,445$
HFN+ WS_2	$0,1152 \pm 0,0018$	$0,0042 \pm 0,0003$	$24,645 \pm 1,019$

Na podstawie danych zestawionych w Tabeli 20 i na rys. 78 stwierdzono, że przy obciążeniu 30 N olej bazowy HFN wykazuje korzystniejsze właściwości tribologiczne niż olej

SN, co przejawia się niższą średnią wartością współczynnika tarcia odpowiednio 0,1314 i 0,1541 oraz mniejszym zużyciem objętościowym zarówno kuli odpowiednio 0,0059 i 0,0154 mm³, jak i dysku odpowiednio 59,642 i 90,214 mm³. Ponadto dodatek nanocząstek do obu olejów prowadzi do dalszej poprawy parametrów tarcia i zużycia, jednak intensywność efektu zależy od rodzaju dodatku oraz ocenianego elementu pary trącej.

W przypadku oleju SN najbardziej wyraźną i jednocześnie kompleksową poprawę uzyskano po zastosowaniu Bi₂S₃, dla którego odnotowano znaczną redukcję tarcia 0,0861, co stanowi poprawę o 44% oraz istotne zmniejszenie zużycia kuli 0,0043 mm³ i dysku 15,017 mm³. Pozostałe dodatki powodują umiarkowane zmniejszenie współczynnika tarcia: Ag 15%, Bi₂O₃ 8%, CuO 17%, TiO₂ 16%, WS₂ 16% względem oleju bazowego SN, przy czym obserwuje się zróżnicowanie efektu przeciwozużyciowego. Dodatek w postaci nanocząstek TiO₂ minimalizuje zużycie kuli 0,0039 mm³, natomiast nie zapewnia najniższego zużycia dysku. Szczególnie istotna jest próbka SN + WS₂, w której mimo obniżenia współczynnika tarcia oraz zmniejszenia zużycia kuli, zużycie dysku pozostaje wysokie 81,734 mm³, co może wskazywać na ograniczoną trwałość lub niewystarczającą efektywność warstwy ochronnej na tej powierzchni w warunkach dużego obciążenia.

W przypadku serii próbek na bazie oleju HFN najniższy współczynnik tarcia uzyskano przy zastosowaniu HFN + Bi₂S₃ 0,0842, co stanowi poprawę o 36%, któremu towarzyszy również najniższe zużycie kuli 0,0031 mm³ oraz wyraźna redukcja zużycia dysku 26,011 mm³.

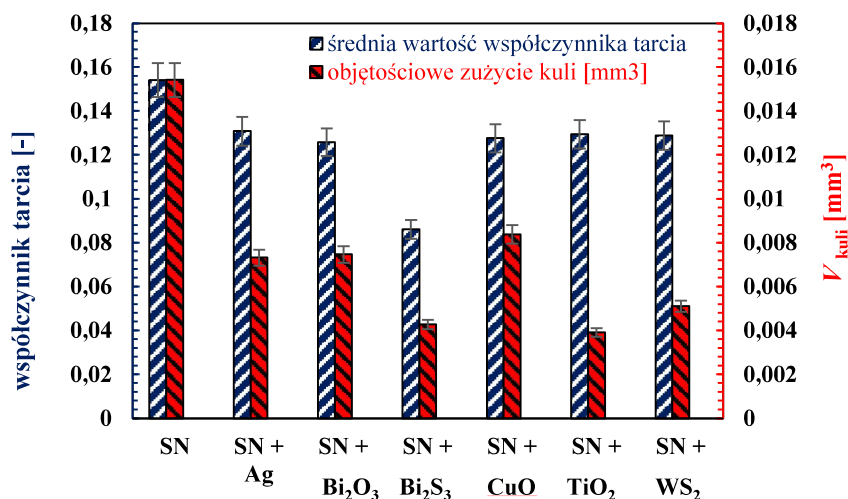
Dla pozostałych dodatków zmniejszenie współczynnika tarcia wynosi odpowiednio dla: Ag 11%, Bi₂O₃ 15%, CuO 10%, TiO₂ 11%, WS₂ 12% względem bazowego HFN.

Jednocześnie minimalne zużycie dysku odnotowano dla HFN + WS₂ 24,645 mm³ przy relatywnie wyższym współczynniku tarcia niż dla Bi₂S₃, co potwierdza, że redukcja tarcia nie musi być wprost proporcjonalna do redukcji zużycia. Otrzymane wyniki sugerują, iż przy 30 N kluczowe znaczenie ma zdolność dodatków do formowania stabilnych warstw tribologicznych i przenoszenia obciążenia, a efektywność tych mechanizmów jest zależna od bazy olejowej oraz charakteru kontaktu kula–dysk.

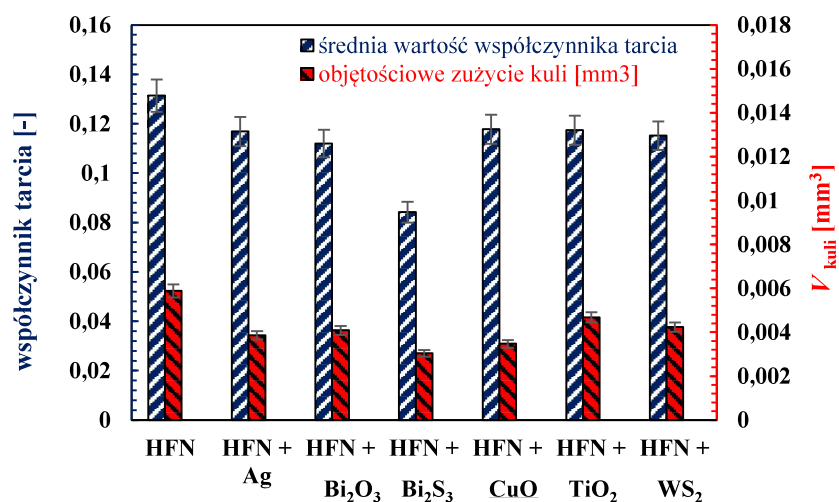
Zjawiska te są zgodne z mechaniką pracy w makroskali, ponieważ wzrost obciążenia przesuwając warunki pracy węzła tarcia z reżimu granicznego w kierunku mieszanego i elastohydrodynamicznego. Sprzyja to retencji oleju, ogranicza bezpośredni kontakt metal–metal, a dodatkowo przyspieszone docieranie wygładza wierzchołki chropowatości i redukuje adhezję. Wyższe lokalne temperatury i prędkości ścinania powodują występowanie zjawiska rozrzedzania pod wpływem ścinania, w którym lepkość warstwy smarnej maleje wraz ze wzrostem szybkości ślizgu, co obniża naprężenia ścinające i sprzyja dalszemu spadkowi

współczynnika tarcia. W konsekwencji układ przy 30 N pracuje w warunkach mniej adhezyjnych niż w mikroskali, dzięki czemu warstwy ochronne z nanocząstek formują się łatwiej i są bardziej stabilne.

a)



b)



Rys. 78. Wykresy zużycia objętościowego kul oraz średnie wartości współczynników tarcia przy obciążeniu 30 N dla olejów: a) SN bez i z nanocząstkami oraz b) HFN bez i z nanocząstkami.

W badanych próbkach olejów największą i najbardziej regularną poprawę właściwości tribologicznych zapewniał siarczki bizmutu (Bi_2S_3), który – niezależnie od bazy olejowej (SN czy HFN) i przyłożonym obciążeniu łączył istotne zmniejszenie tarcia z wyraźnym obniżeniem zużycia zarówno kuli, jak i dysku. Potwierdzają to obserwacje powierzchniowe, gdzie nanostruktury Bi_2S_3 wnikały w mikronierówności i trwale adsorbowały się na powierzchniach trących, sprzyjając powstawaniu ciągłej, ochronnej warstwy tribologicznej. Mechanizm jej

formowania ma charakter hybrydowy, obejmując fizyczną adsorpcję cząstek oraz częściową aktywację chemiczną siarki, prowadzącą do powstawania miękkich, łatwo ścinających się faz typu Fe–S, które skutecznie oddzielają kontakt metal–metal, obniżają energię ścinania i stabilizują proces tarcia [172].

W przeciwieństwie do Bi_2S_3 , siarczek wolframu (WS_2), mimo że również zawiera siarkę i posiada strukturę lamelarną, nie wykazał tak dobrej skuteczności w warunkach przeprowadzonych badań. Wynika to z jego znacznie twardszej i bardziej uporządkowanej struktury, która w niskich obciążeniach nie sprzyja trwałej adsorpcji na powierzchni oraz nie prowadzi do efektywnej aktywacji tribochemicznej [172]. Płytkowe cząstki WS_2 mają tendencję do ślizgania się po powierzchni, a nie do jej wypełniania czy tworzenia stabilnej warstwy ochronnej, co przekłada się na mniejszą redukcję tarcia i wyższe zużycie w porównaniu z nanostrukturami Bi_2S_3 . W rezultacie to właśnie nanostruktury Bi_2S_3 wykazały najbardziej korzystny wpływ na proces tarcia i zużycia, co bezpośrednio potwierdzają uzyskane wyniki pomiarów. Łącznie uzyskane wyniki jednoznacznie pokazują, że przy obciążeniu 30 N najskuteczniejsze właściwości przeciwozużyciowe i przeciwartarciowe zapewniają kompozycje z Bi_2S_3 , co znajduje potwierdzenie zarówno w obserwacjach makroskalowych, jak i w mechanizmach ujawnionych wcześniej w mikroskali.

10.3. Podsumowanie badań tribologicznych w mikro i w makroskali na aparatach o skojarzeniu pary trącej „kula-tarcza”

Zestawienie wyników analiz w skali mikro i makro jednoznacznie wskazuje, że skuteczność dodatków w postaci nanocząstek należy oceniać równocześnie pod kątem redukcji współczynnika tarcia oraz zmniejszenia zużycia. Niski współczynnik tarcia przy zastosowaniu nanomateriałów takich jak TiO_2 czy WS_2 nie gwarantuje bowiem minimalnego zużycia elementów. Jednocześnie istotne znaczenie ma zarówno rodzaj zastosowanej bazy olejowej, jak i właściwości samych nanocząstek — ich twardość, morfologia oraz sposób oddziaływania z cieczą.

O efektywności decyduje nie tylko typ nanocząstki, lecz także charakterystyka fizykochemiczna układu smarowego, obejmująca m.in. lepkość, napięcie powierzchniowe, gęstość, polarność bazy, stabilność dyspersji oraz właściwości elektrochemiczne medium. Analizy wskazują, że kluczowe znaczenie ma zależność pomiędzy lepkością warstwy smarnej a reżimem pracy węzła tarcia, co w największym stopniu tłumaczy różnice obserwowane między wynikami uzyskiwanymi w skali mikro i makro. Warto podkreślić, że w makroskali (30 N) średnie wartości współczynnika tarcia są niższe niż w mikroskali (100 mN) dla

wszystkich badanych układów — także dla olejów bazowych. Sugeruje to, że wyższe obciążenie sprzyja intensywniejszym procesom tribochemicznym oraz szybszemu tworzeniu ochronnej warstwy na powierzchniach trących.

W makroskali (30 N) uzyskano niższe średnie wartości współczynnika tarcia niż w mikroskali (100 mN), ponieważ przy wzroście obciążenia przesuwają się warunki pracy smarowania z granicznego w kierunku mieszanego do elastohydrodynamicznego, co zwiększa retencję oleju i ogranicza bezpośredni kontakt metal–metal [21]. Równolegle szybsze docieranie spłaszcza wierzchołki chropowatości, zmniejszając adhezję, a wyższe lokalne temperatury i prędkości ścinania wywołują zjawisko rozrzedzania pod wpływem ścinania, gdzie lepkość warstwy smarnej zmniejsza się wraz ze wzrostem szybkości ślizgu, co obniża naprężenia ścinające w warstwie ochronnej i sprzyja obniżeniu współczynnika tarcia [170,171]. W konsekwencji układ przy obciążeniu 30 N pracuje w warunkach mniej adhezyjnych aniżeli przy 100 mN, gdzie łatwiej wytworzyć warstwę ochronną, co systematycznie prowadzi do niższych wartości współczynnika tarcia oraz silniejszego ujawnienia się mechanizmów przeciwzużyciowych dodatków w postaci nanomateriałów.

Takie zachowanie jest bezpośrednio związane z fizykochemicznymi właściwościami olejów SN i HFN. Choć obie bazy mają charakter niepolarny, różnią się lepkością i gęstością, co wpływa na ich zdolność do tworzenia stabilnej warstwy smarnej. Olej HFN, charakteryzujący się wyższą lepkością, skuteczniej utrzymuje warstwę smarną przy zwiększonym obciążeniu, dlatego dodatki nanocząstek wykazują w nim większą aktywność tribologiczną niż w oleju SN. Nanocząstki, oddziałując na lepkość układu, mogą wspierać mechanizmy tworzenia ochronnej warstwy, zwłaszcza w olejach o wyjściowo większej zdolności nośnej, takich jak HFN. Jednocześnie ich oddziaływanie na lepkość jest istotne jedynie wtedy, gdy stężenie dodatku osiąga poziom umożliwiający nanostrukturom aktywne oddziaływanie z fazą ciekłą. Potwierdzają to wyniki badań, w których wartości stężenia krytycznego na poziomie 0,05% dla SN i HFN stanowiły granicę, przy której zmiany lepkości, napięcia powierzchniowego oraz gęstości stawały się najbardziej wyraźne.

Największą poprawę właściwości tribologicznych zapewniał siarczek bizmutu (Bi_2S_3), który – niezależnie od bazy olejowej i wartości obciążenia – konsekwentnie łączył obniżenie tarcia z istotnym zmniejszeniem zużycia kuli i dysku. Wynika to ze zdolności Bi_2S_3 do trwałego wnikania w mikronierówności, fizycznej adsorpcji oraz aktywacji chemicznej siarki, prowadzącej do formowania miękkich, łatwo ścinających się faz Fe–S, które ograniczają bezpośredni kontakt metal–metal i stabilizują ruch elementów trących. Mechanizm ten ma

charakter hybrydowy i obejmuje zarówno adsorpcję cząstek, jak i chemiczne kształtowanie powierzchni zachodzące podczas tarcia.

W przeciwieństwie do Bi_2S_3 , siarczki wolframu (WS_2), mimo lamelarnej struktury, nie wykazał porównywalnej skuteczności. Wynika to z jego większej twardości i uporządkowania, które ograniczają trwałą adsorpcję i aktywację tribochemiczną przy badanych obciążeniach. Płytkowe cząstki WS_2 łatwo ślizgają się po powierzchni, lecz nie tworzą stabilnej, nośnej warstwy ochronnej, co skutkuje mniejszą redukcją tarcia i wyższym zużyciem w porównaniu z Bi_2S_3 . Dodatkowo, identyfikacja pierwiastków Ag, Bi, Cu, Ti, W i S w śladzie zużycia (rys. 71 i 77) potwierdza, że nanocząstki aktywnie uczestniczą w kształtowaniu warstw ochronnych poprzez wnikiwanie i fizyczną adsorpcję na powierzchniach styku. Obecność tych elementów w strefie kontaktu wskazuje, iż efektywność przeciwzużyciowa (AW) i modyfikacja tarcia (FM) zależą nie tylko od składu chemicznego dodatku, lecz także od morfologii nanostruktur, zgodności z bazą olejową oraz warunków obciążenia.

Podsumowując, nanomateriał Bi_2S_3 należy uznać za najbardziej uniwersalny i efektywny dodatek w badanym zestawie, zdolny do równoczesnego obniżenia współczynnika tarcia i intensywności zużycia poprzez formowanie stabilnej, ścinającej się warstwy ochronnej. Nanocząstki WS_2 mogą wykazywać działanie selektywne (zwłaszcza przeciwzużyciowe zależne od bazy i obciążenia), jednak nie gwarantują systematycznej i pełnej poprawy porównywalnej z nanostrukturami Bi_2S_3 . Wyniki te podkreślają konieczność dwutorowej oceny dodatków (tarcie i zużycie) oraz projektowania kompozycji olejów z uwzględnieniem mechanizmów powstawania i stabilności warstw tribologicznych w konkretnych warunkach eksploatacyjnych.

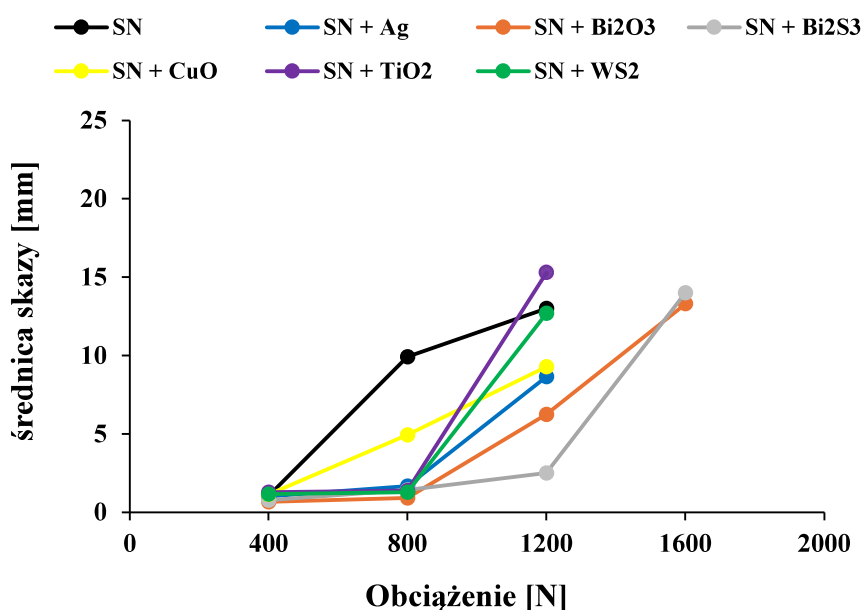
Na tej podstawie zaproponowano w dalszych badaniach przeprowadzenie testów w odmiennych układach skojarzeń węzła tarcia typu: kula - kula oraz rolka - klocek, co pozwoli na pełniejszą weryfikację mechanizmów tworzenia warstwy ochronnej oraz obiektywne wytypowanie najbardziej korzystnych nanocząstek do zastosowań inżynierskich.

11. Badania tribologiczne na aparacie T-02 o skojarzeniu pary trącej „kula-kula” dla olejów nieemulgujących z wodą SN i HFN wraz z nanocząstkami

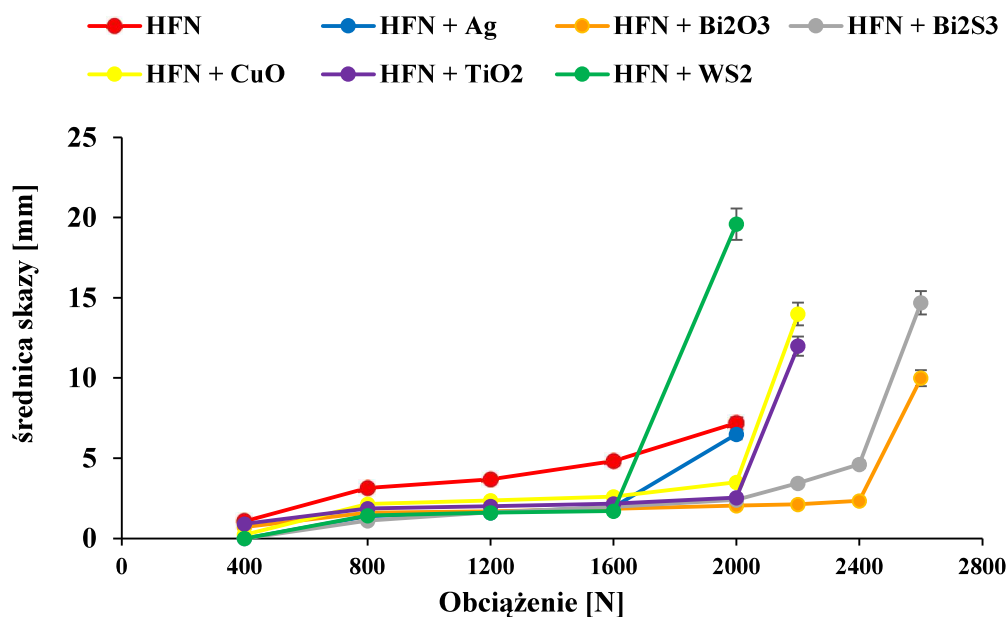
Testy tribologiczne wykonane na aparacie T-02 typu czterokulowiec rozpoczęto od analizy właściwości olejów bazowych SN i HFN w celu wyznaczenia ich obciążenia zatarcia, które posłużyło jako punkt odniesienia dla dalszych badań z kompozycjami tych olejów zawierające nanocząstki Ag, Bi_2O_3 , Bi_2S_3 , CuO, TiO_2 oraz WS_2 w stężeniu 0,05% obj.

Zachodzi pełna zgodność przeprowadzonych pomiarów, co potwierdzają korzystniejsze wyniki uzyskane dla oleju HFN w porównaniu z olejem SN, biorąc pod uwagę, że HFN to olej SN wzbogacony o dodatki uszlachetniające, które podnoszą jego właściwości smarne (rys. 79). Uzyskanie charakterystyki olejów bazowych było kluczowe dla oceny efektywności zastosowanych dodatków nanocząstek i umożliwiło określenie stopnia poprawy właściwości smarnych po wprowadzeniu nanomateriałów. Przeprowadzone badania jednoznacznie wykazały, że dodatek w postaci nanocząstek wpływa korzystnie na właściwości przeciwzużyciowe (AW – ang. *anti wear*), oraz odporność na obciążenia ekstremalne pod wysokim ciśnieniem (EP – ang. *extreme pressure*) olejów SN i HFN. Dane zawarte w tabelach 21 i 22 oraz wyniki zaprezentowane na rys. 79 wskazują, że spośród wszystkich badanych dodatków najbardziej efektywne okazały się nanostruktury bizmutu Bi_2O_3 i Bi_2S_3 . Ich obecność wyraźnie obniżała średnie średnice skaz powstających na kulach przed momentem zatarcia oraz istotnie podwyższała obciążenie zatarcia, zarówno dla oleju SN, jak i HFN.

a)



b)



Rys. 79. Zależność obciążenia zespawania od średnicy skazy dla kompozycji olejowych: a) na bazie oleju SN i b) oleju HFN.

W przypadku oleju SN zaobserwowano wyraźny wzrost średnicy skazy już przy obciążeniu 800 N, gdzie osiągnęła ona 9,91 mm. Zatarcie następowało przy 1200 N, przy średniej średnicy skazy wynoszącej 13,00 mm. Dodatek nanocząstek Bi₂O₃ w oleju SN znacząco poprawił charakterystykę, przy 1200 N średnia skaza zmniejszyła się do 6,25 mm, co odpowiada obniżeniu zużycia o 52% względem oleju bazowego SN. Jeszcze lepsze wyniki uzyskano dla kompozycji SN + Bi₂S₃, gdzie średnica skazy wyniosła jedynie 2,51 mm, co oznacza 81% redukcji. Dodatkowo, obciążenie zatarcia wzrosło o 400 N, czyli o 33,3% w porównaniu z olejem SN, co potwierdza skuteczność nanostruktur bizmutu w poprawie właściwości EP.

Pozostałe dodatki, takie jak nanocząstki Ag, CuO, TiO₂ czy WS₂, również wpłynęły na polepszenie właściwości AW, jednak poprawa ta była widoczna głównie w zakresie niskich i średnich obciążeń. Nie przełożyło się to natomiast na znaczący wzrost odporności na zatarcie. Na przykład dla kompozycji SN + CuO przy obciążeniu 1200 N odnotowano średnicę skazy wynoszącą 9,29 mm, czyli wartość zbliżoną do oleju bazowego. Dodatki nanocząstek TiO₂ i WS₂ prowadziły natomiast do zatarcia przy 1600 N, co wskazuje, że ich działanie było ograniczone jedynie do poprawy właściwości przeciwzużyciowych, bez istotnego wpływu na parametry EP.

Tabela 21. Wyniki średnich średnic skaz na kulach po testach na aparacie T-02 kompozycji na bazie oleju SN.

Obciążenie [N]	Średnica skazy (d_i) [mm]						
	SN	SN+Ag	SN+Bi ₂ O ₃	SN+ Bi ₂ S ₃	SN+CuO	SN+TiO ₂	SN+WS ₂
400	1,06	1,02	0,67	0,78	1,14	1,29	1,16
800	9,91	1,67	0,92	1,43	4,93	1,39	1,29
1200	13,00	8,66	6,25	2,51	9,29	15,30	12,70
1600	zatarcie	zatarcie	13,30	14,00	zatarcie	zatarcie	zatarcie
2000			zatarcie	zatarcie			

W przeciwieństwie do oleju SN, olej HFN wykazywał wyższą nośność warstwy smarnej, co potwierdzają mniejsze średnice skaz w całym zakresie badanych obciążeń oraz przesunięty próg zatarcia. Dla oleju bazowego HFN zatarcie wystąpiło dopiero przy obciążeniu 2000 N, przy średniej średnicy skazy wynoszącej 7,21 mm (tabela 22), co wskazuje na jego lepszą odporność na ekstremalne warunki pracy. Wprowadzenie nanostruktur bizmutu do oleju HFN przyniosło dalszą, znaczącą poprawę właściwości tribologicznych. Przy obciążeniu 2000 N średnie średnice skaz uległy wyraźnemu zmniejszeniu. W przypadku kompozycji HFN + Bi₂O₃ do 2,05 mm, co odpowiada zmniejszeniu zużycia o 71,6% oraz do 2,41 mm dla kompozycji HFN + Bi₂S₃, gdzie zmniejszenie zużycia wyniosło 66,6%. Jednocześnie obciążenie zatarcia wzrosło do 2600 N, co oznacza przyrost o 600 N, czyli o 30% względem oleju HFN. Wyniki te potwierdzają wyjątkową skuteczność nanostruktur bizmutu w zwiększaniu odporności na tarcie graniczne w warunkach wysokich nacisków.

W zakresie bardzo wysokich obciążeń, rzędu 2600–2800 N, kompozycje HFN z nanocząstkami zarówno Bi₂O₃ i Bi₂S₃ wchodziły już w obszar intensywnego tarcia granicznego, w którym dochodziło do zatarcia. Mimo osiągnięcia wyższych progów pracy, charakterystyczne dla tych warunków smarowania prowadziły do rozerwania warstwy smarnej i bezpośrednich kontaktów metal–metal, co skutkowało gwałtownym wzrostem temperatury oraz mikrozespawaniem powierzchni trących.

Dodatki w postaci nanocząstek Ag, TiO₂ i WS₂ również poprawiały właściwości przeciwwuzyciowe oleju HFN w zakresie obciążeń do około 1600 N, dla kompozycji HFN + WS₂ średnia średnica skazy przy 1600 N wynosiła 1,71 mm jednak ich skuteczność w warunkach ekstremalnych (EP) była wyraźnie ograniczona. W większości przypadków zatarcie następowało przy 2200–2400 N lub towarzyszył mu gwałtowny wzrost średnic skaz, co wskazuje na mniejszą stabilność warstwy smarnej w warunkach tarcia granicznego w porównaniu z kompozycjami zawierającymi nanostruktury bizmutu.

Tabela 22. Wyniki średnich średnic skaz na kulach po testach na aparacie T-02 kompozycji na bazie oleju HFN.

Obciążenie [N]	Średnica skazy (d_i) [mm]						
	HFN	HFN+Ag	HFN+Bi ₂ O ₃	HFN+Bi ₂ S ₃	HFN+CuO	HFN+TiO ₂	HFN+WS ₂
400	1,08	0,00	0,71	0,00	0,24	0,91	0,00
800	3,14	1,38	1,60	1,10	2,15	1,86	1,42
1200	3,68	1,61	1,69	1,63	2,37	2,00	1,60
1600	4,81	1,94	1,85	1,96	2,60	2,17	1,71
2000	7,21	6,50	2,05	2,41	3,49	2,55	19,60
2200	zatarcie	zatarcie	2,13	3,44	14,00	12,00	zatarcie
2400			2,35	4,61	zatarcie	zatarcie	
2600			10,00	14,70			
2800			zatarcie	zatarcie			

Analiza wyników wykazała jednoznacznie, że nanostruktury bizmutu zapewniają największe obniżenie zużycia do 81% względem oleju SN oraz największy wzrost obciążenia zatarcia, wynoszący +400 N dla oleju SN i +600 N dla HFN. Jednocześnie olej HFN, dzięki większej lepkości i wyższej nośności warstwy smarnej, dodatkowo potęguje pozytywny efekt działania nanocząstek, przesuując stabilny zakres pracy układu smarowania w stronę warunków ekstremalnych EP. Wskazuje to jednoznacznie na synergiczny charakter interakcji pomiędzy nanostrukturami bizmutu a właściwościami oleju HFN, co czyni tę kompozycję szczególnie obiecującą dla aplikacji o wysokim stopniu obciążenia.

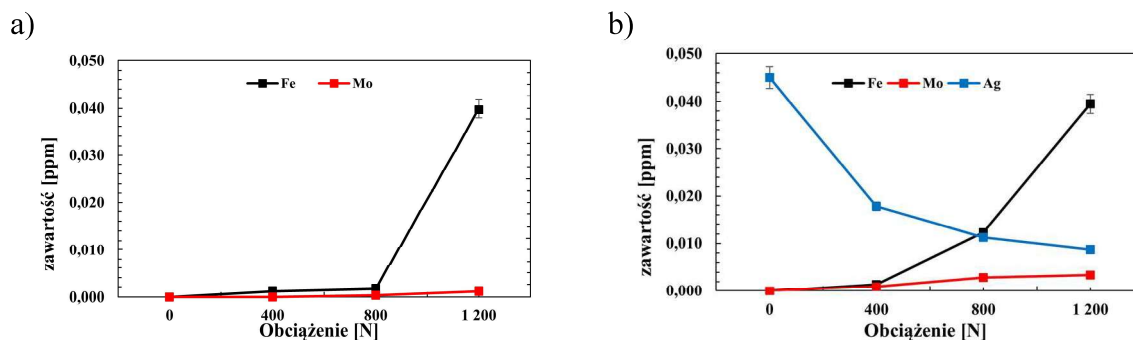
Interpretacja mechanizmów stojących za zaobserwowanymi różnicami wskazuje na synergiczne działanie kilku procesów dominujących w obecności nanostruktur Bi₂O₃ i Bi₂S₃. W warunkach rosnącego nacisku i temperatury w strefie styku formuje się reaktywna warstwa ochronna o charakterze odpowiednio tlenkowym i siarczkowym, charakteryzująca się niskim współczynnikiem tarcia. Analiza profili zużycia, obejmująca ocenę powierzchni śladu wytarcia kul, dowodzi dodatkowo, że warstwy te pozostawiają płytsze i węższe ślady zużycia, co świadczy o tym, iż nie ulegają łatwemu zerwaniu podczas pracy i utrzymują swoją funkcję ochronną nawet pod obciążeniem. Warstwa ta pełni funkcję ochronną, ograniczając bezpośredni kontakt metal–metal i przejmując lokalne odkształcenia, co skutkuje wyraźnym zmniejszeniem średnic skaz oraz opóźnieniem inicjacji procesów prowadzących do zatarcia. Dodatkowo nanocząstki bizmutu sprzyjają mikrowypełnianiu, co stabilizuje rozkład nacisków i ogranicza koncentracje naprężeń, szczególnie niebezpieczne podczas tarcia granicznego. Wysoka stabilność termiczna i chemiczna Bi₂O₃ oraz Bi₂S₃ umożliwia utrzymanie ciągłości i trwałości warstwy smarnej w warunkach smarowania granicznego, co jednocześnie ogranicza adhezję i skłonność do zespawania mikrostyków. Współdziałanie tych procesów skutecznie

opóźnia przejście od smarowania hydrodynamicznego, poprzez smarowanie mieszane, aż do granicznego. Nawet po wkroczeniu w zakres granicznego smarowania warstwa tworzona przez nanostruktury bizmutu zachowuje nośność znacznie dłużej niż warstwy powstające w obecności pozostałych badanych nanomateriałów.

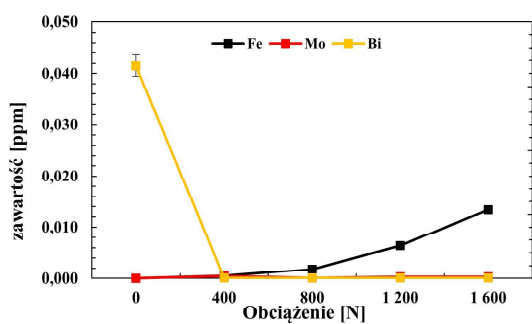
Niższa skuteczność dodatków Ag, TiO₂, WS₂ oraz CuO, szczególnie w warunkach EP, wynika z braku równie trwałej i plastycznej ochronnej warstwy reaktywnej. Nanocząstki srebra poprawiają co prawda właściwości przeciwzużyciowe w zakresie średnich obciążeń, jednak odporność tworzonej warstwy na zrywanie przy wysokich naciskach pozostaje ograniczona. Nanocząstki TiO₂, ze względu na swoją wysoką twardość, mogą lokalnie inicjować abrazyjne mikroskrawanie w warunkach smarowania granicznego, co dodatkowo zmniejsza jego efektywność [169,173]. Nanocząstki WS₂, mimo znanych właściwości poślizgowych, w badanych warunkach nie utworzyły stabilnej warstwy ochronnej zdolnej do pracy przy warunkach pod wysokim ciśnieniem. Z kolei CuO zapewnia jedynie umiarkowaną poprawę w zakresie średnich obciążeń, lecz warstwa ochronna szybko ulega degradacji wraz ze wzrostem nacisku, co ogranicza jego zastosowanie w warunkach EP.

W celu dokładniejszego zbadania mechanizmu zużycia, przeprowadzono analizę składu pierwiastkowego za pomocą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją falową (WD – XRF) próbek kompozycji olejów przed i po testach tribologicznych. W analizie elementarnej uwzględniono ilość pierwiastków w zależności od rodzaju materiału i zastosowanego oleju. Skład chemiczny poprzez oznaczenie obecności pierwiastków takich jak Fe oraz Mo, które mają swoje źródło w kuli - stali 100Cr6, a także pierwiastków Ag, Bi, Cu, Ti, W i S, które pochodzą z zastosowanych nanomateriałów.

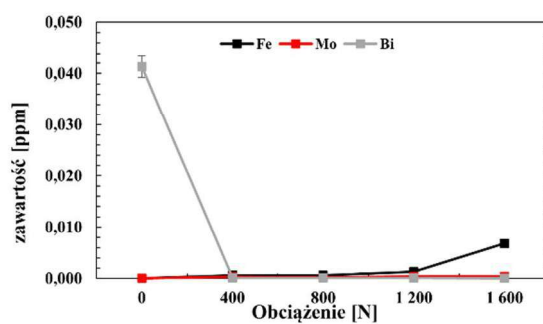
Na przedstawionych wykresach rys. 80 można zaobserwować zależność ilości pierwiastków analizowanych nanocząstek w próbkach oleju SN i HFN od przyłożonego obciążenia.



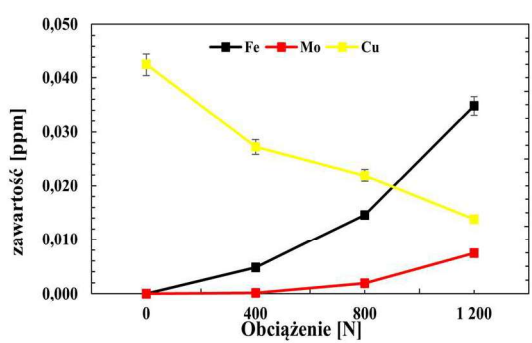
c)



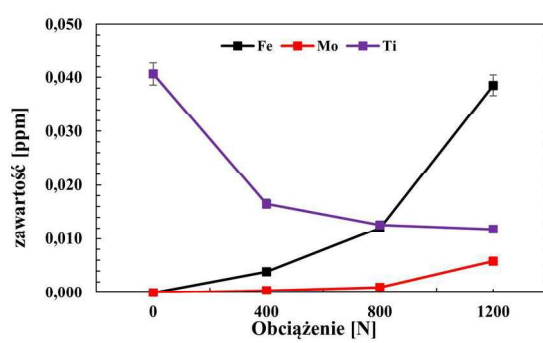
d)



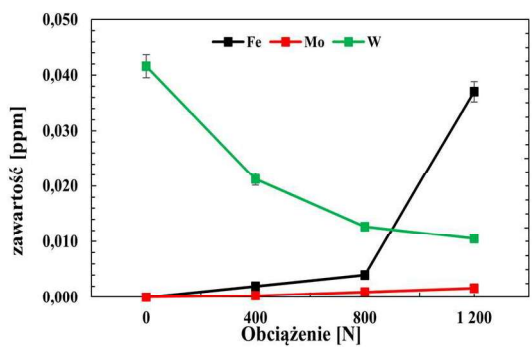
e)



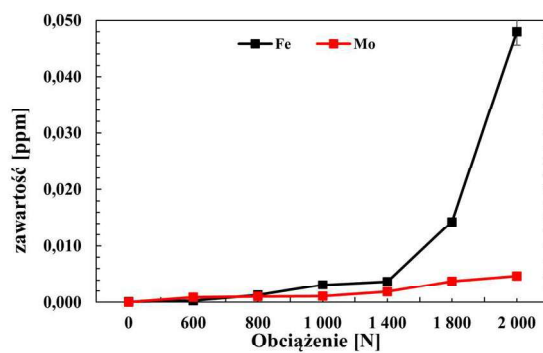
f)



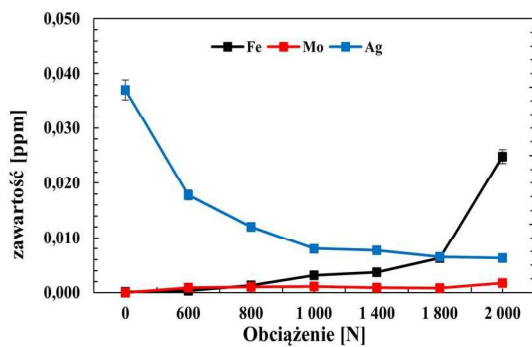
g)



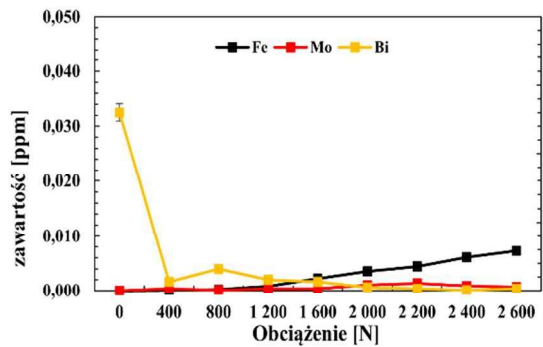
h)

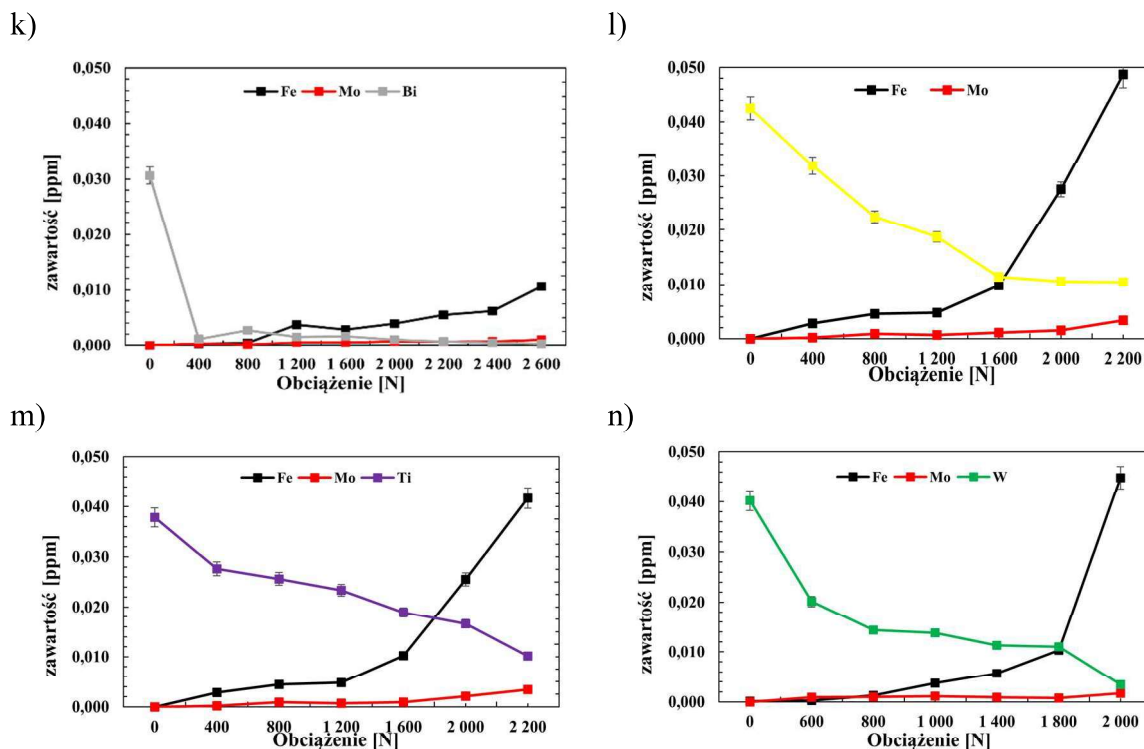


i)



j)





Rys. 80. Analiza pierwiastków WD-XRF w czasie testów na aparacie T-02 przy zastosowaniu olejów: a) SN, b) SN + Ag, c) SN + Bi₂O₃, d) SN + Bi₂S₃, e) SN + CuO, f) SN + TiO₂, g) SN + WS₂, h) HFN, i) HFN + Ag, j) HFN + Bi₂O₃, k) HFN + Bi₂S₃, l) HFN + CuO, m) HFN + TiO₂ i n) HFN + WS₂.

Dla wszystkich przypadków olejów SN jak i HFN wraz z nanocząstkami zaobserwować można, że wraz ze wzrostem obciążenia jednocześnie wzrasta ilość pierwiastków Fe i Mo pochodzących z kuli stalowej w próbkach analizowanych olejów. Wzrost zawartości pierwiastków Fe i Mo w badanych olejach świadczy o zwiększonym zużyciu pary trącej. Ponadto na wykresach zauważyć można, że ilość pierwiastków (Ag, Bi, Cu, Ti, W) w zależności od rodzaju nanocząstek w mniejszym lub większym stopniu maleje w próbkach olejów. Świadczy to o różnej twardości materiałów stosowanych nanocząstek, jednocześnie potwierdzając, że nanocząstki mogą osadzać się w mikrodefektach ulegając procesowi fizycznej adsorpcji na smarowanych powierzchniach trących.

W trakcie testów tribologicznych dla próbek olejów SN i HFN wraz z nanocząstkami Ag, CuO, TiO₂ i WS₂ dzięki analizie WD-XRF zauważyć można stopniowe zmniejszanie ilości pierwiastków odpowiednio srebra, miedzi, tytanu oraz wolframu w tych olejach. Natomiast dla nanocząstek Bi₂O₃ i Bi₂S₃ w olejach SN i HFN zauważa się gwałtowny spadek zawartości pierwiastkowego bizmutu w próbce oleju, co dowodzi, że zastosowane dodatki w postaci nanostruktur bizmutu przenikają topiąc się w miejscach zużycia kul stalowych, osiągając najlepsze wyniki w porównaniu do pozostałych analizowanych nanocząstek. Powstała warstwa

przeciwzużyciowa na powierzchni kul zapobiegając ich zużyciu. Potwierdza to przebieg testów, gdzie przy obciążeniu 1200 N przy zastosowanym oleju SN ilość pierwiastkowego Fe wynosi 0,0397 ppm podczas, gdy przy zastosowaniu oleju SN + Bi₂O₃ zawartość Fe wynosi 0,0064 ppm, a przy zastosowaniu oleju SN + Bi₂S₃ zaledwie 0,0004 ppm. Zmniejszenie zawartości pierwiastkowego Fe zauważyć można także w przypadku kompozycji olejowych HFN, gdzie przy obciążeniu 2000 N ilość pierwiastkowego Fe wynosi 0,048 ppm, zaś przy zastosowaniu oleju HFN + Bi₂O₃ wynosi 0,004 ppm i przy zastosowaniu oleju HFN + Bi₂S₃ 0,004 ppm. Stanowi to dowód synergistycznego działania nanostruktur Bi zapewniając poprawę redukcji tarcia i odporności na zużycie par trących, co w przeprowadzonym teście wykazało bardzo korzystne rezultaty smarowania między stykającymi się powierzchniami ślizgowymi pary trącej o skojarzeniu kula – kula.

Podsumowując w przeprowadzonych badaniach zatarcia zachodzi zgodność we wszystkich analizowanych kompozycjach, że wzrost obciążenia i prędkości roboczej prowadzi do redukcji grubości warstwy smarnej i przejścia do kontaktu granicznego, po którym następuje bezpośredni kontakt metal–metal. Następuje gwałtowny wzrost temperatury, spadek efektywności chłodzenia, lokalne topienie materiału i mikrozespawanie powierzchni, a w konsekwencji nieodwracalne zatarcie. Nawet najbardziej skuteczna warstwa ochronna, powstająca w obecności nanocząstek bizmutu, ulega ostatecznie degradacji w warunkach wysokiego obciążenia cieplno-mechanicznego, co znajduje odzwierciedlenie w zatarciach kompozycji HFN + Bi₂O₃ oraz HFN + Bi₂S₃ obserwowanych w zakresie 2600–2800 N (tabela 22). Z praktycznego punktu widzenia wyniki te potwierdzają, że nanostruktury bizmutu istotnie poszerzają efektywność pracy środków smarnych w kierunku warunków EP, ograniczają zużycie i opóźniają wystąpienie zatarcia, co czyni je szczególnie przydatnymi w wysoko obciążonych węzłach tarcia, przekładniach oraz układach narażonych na udary obciążeniowe. Jednocześnie należy podkreślić, że przedstawione rezultaty odnoszą się do specyficznych warunków działania aparatu T-02 i danej geometrii styku kula – kula, a także stabilności dyspersji i optymalizacji stosowanego stężenia nanocząstek oraz analizy ich synergii z klasycznymi dodatkami uszlachetniającymi AW/EP w oleju HFN.

Zintegrowana analiza powyższych wyników jednoznacznie wskazuje, że nanostruktury bizmutu (Bi₂O₃, Bi₂S₃) dzięki synergistycznemu działaniu, najskuteczniej redukują zużycie oraz podnoszą obciążenie zatarcia spośród badanych dodatków, natomiast olej HFN dzięki większej lepkości i wyższej nośności warstwy smarnej wzmacnia ten efekt, umożliwiając stabilną pracę układu w bardziej wymagających warunkach obciążenia i tarcia granicznego.

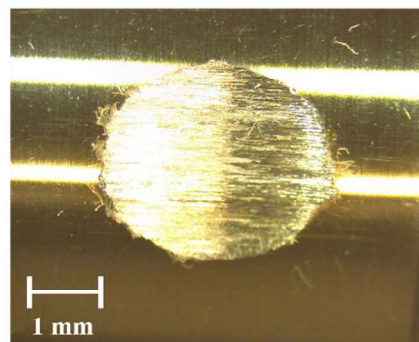
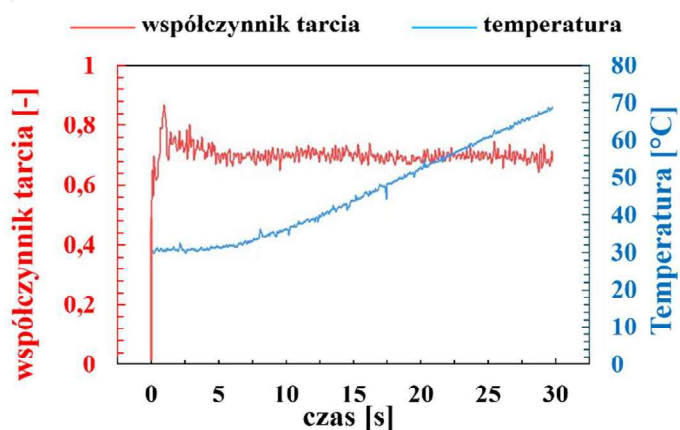
12. Badania tribologiczne nanopłynów na aparacie XCT o skojarzeniu pary trącej „rolka-kłosek”

Aby ocenić synergistyczne efekty między cieczą chłodząco-smarującą a dodatkiem nanomateriałów w warunkach ekstremalnego ciśnienia (EP), przeprowadzono testy tribologiczne z użyciem urządzenia XCT w konfiguracji pary trącej rolka-kłosek. Test XCT skutecznie symuluje warunki tarcia występujące podczas obróbki metali, które stanowią docelowy obszar zastosowania proponowanych dodatków nanocząstek. Urządzenie jest dedykowane zarówno do pracy z olejowymi jak i wodorozcieńczalnymi środkami chłodząco-smarującymi. Dlatego też wybrano ten test w celu weryfikacji efektywności dodatków nanomateriałów: Ag, Bi₂O₃, Bi₂S₃, CuO, TiO₂ i WS₂ o stężeniu 0,05% obj. zarówno w komponowanych w olejach SN i HFN, a także w emulsjach E1, E2 i E3, które stanowiły układ odniesienia.

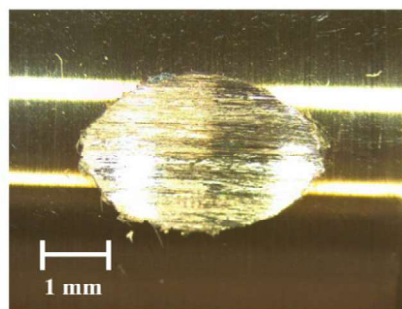
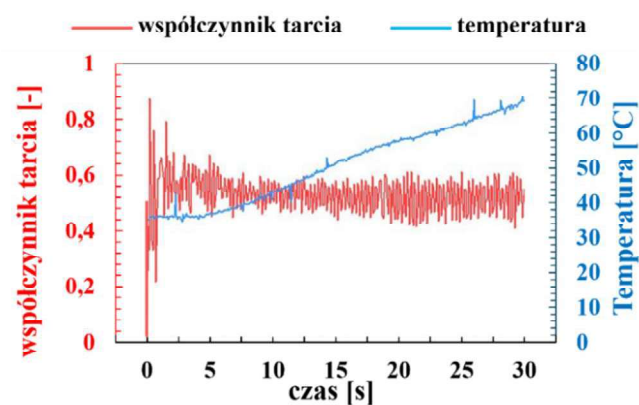
12.1. Badania olejów nieemulgujących z wodą SN i HFN wraz z nanocząstkami

Na rysunku 81 przedstawiono przebiegi współczynnika tarcia oraz temperatury rejestrowane podczas testów tribologicznych dla olejów bazowych SN i HFN oraz ich kompozycji wzbogaconych nanocząstkami Ag, Bi₂O₃, Bi₂S₃, CuO, TiO₂ i WS₂. Do wykresów dołączono również zdjęcia śladów wytarcia, które umożliwiają ocenę rodzaju i intensywności zużycia elementów trących. Przedstawione rezultaty jednoznacznie wskazują, że zastosowanie nanocząstek pozytywnie wpłynęło na właściwości tribologiczne wszystkich analizowanych formułacji. Jednocześnie olej HFN będący uszlachetnioną formą oleju SN już w wersji bazowej wykazywał bardziej stabilny przebieg tarcia, niższą temperaturę pracy oraz mniejsze zużycie.

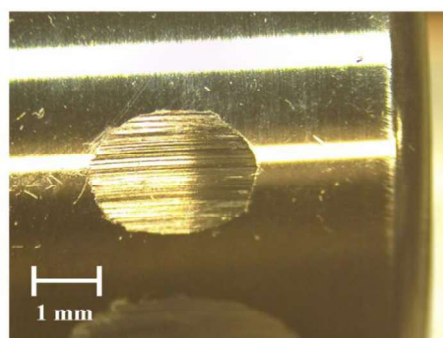
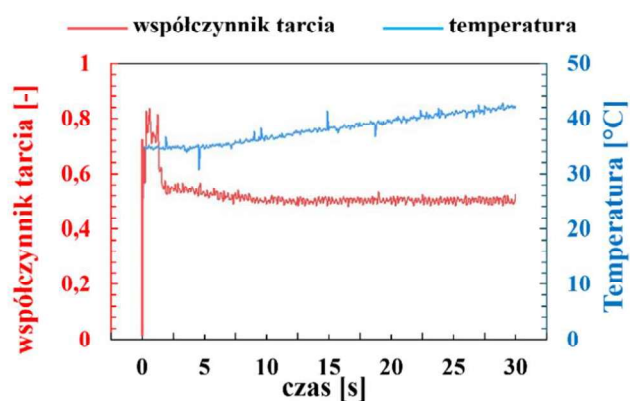
a)



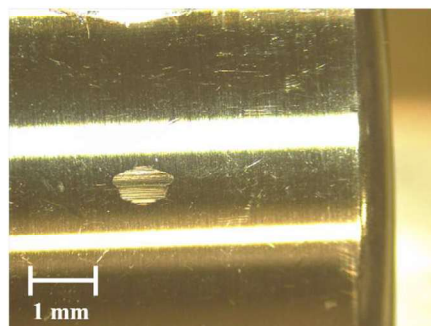
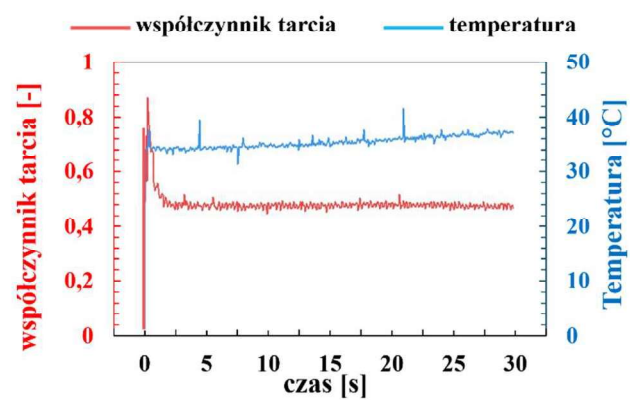
b)



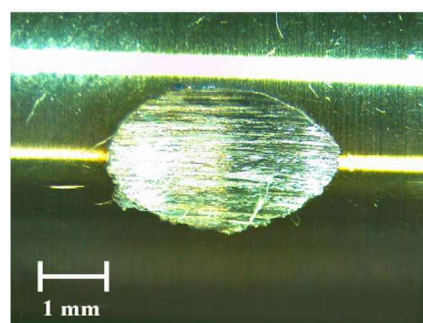
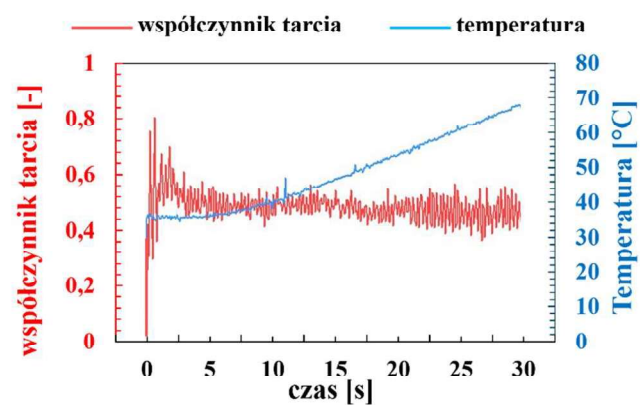
c)



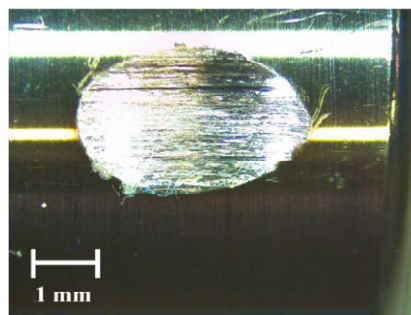
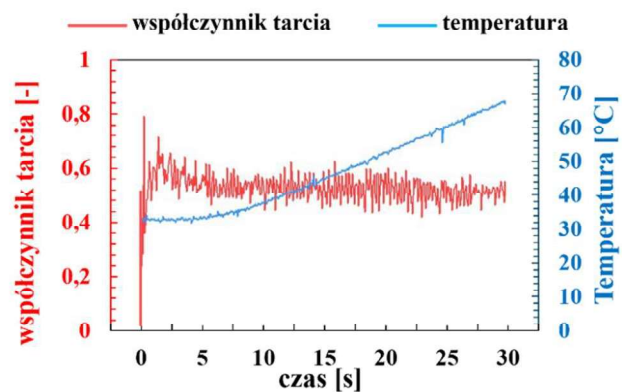
d)



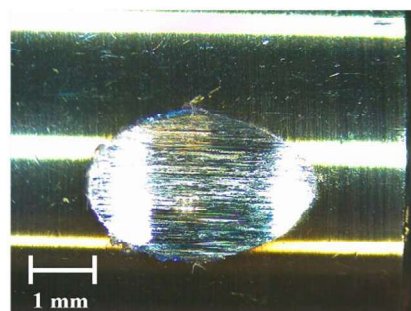
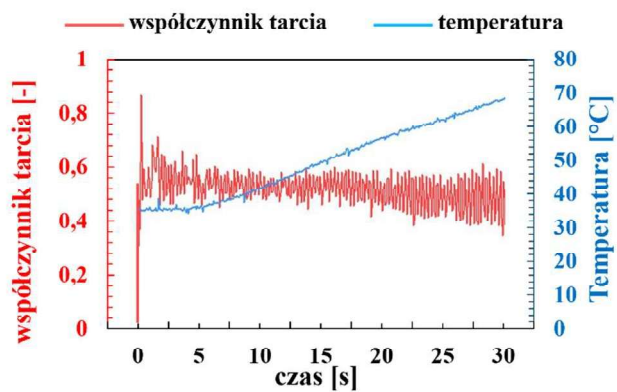
e)



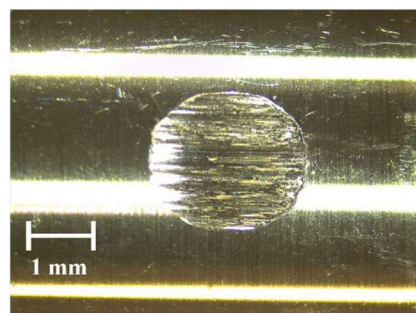
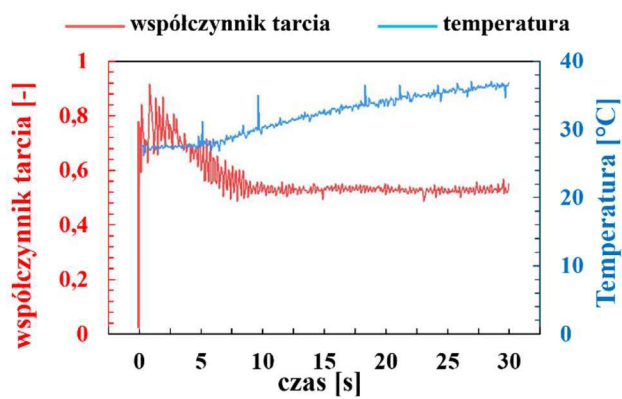
f)



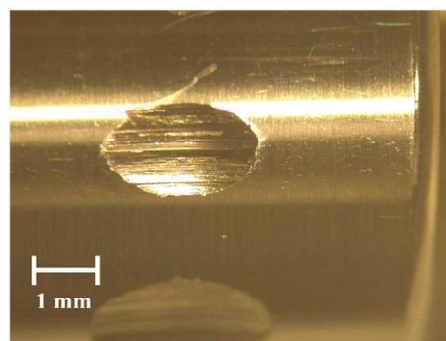
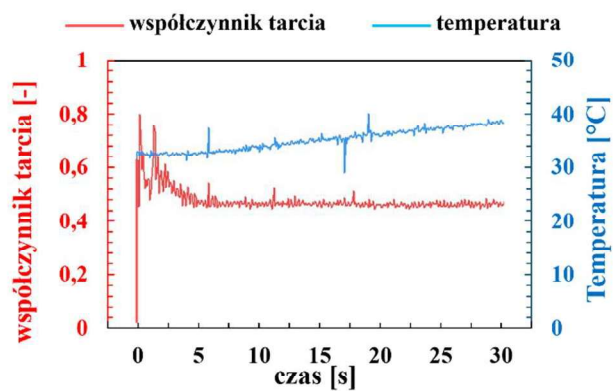
g)



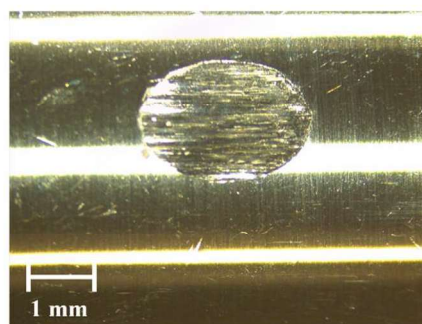
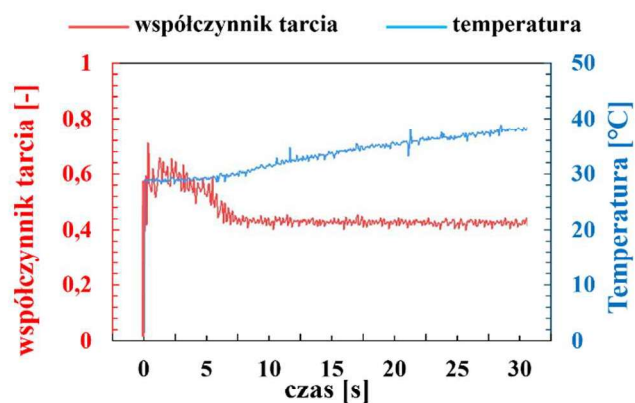
h)



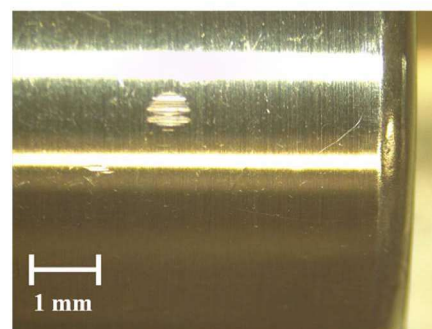
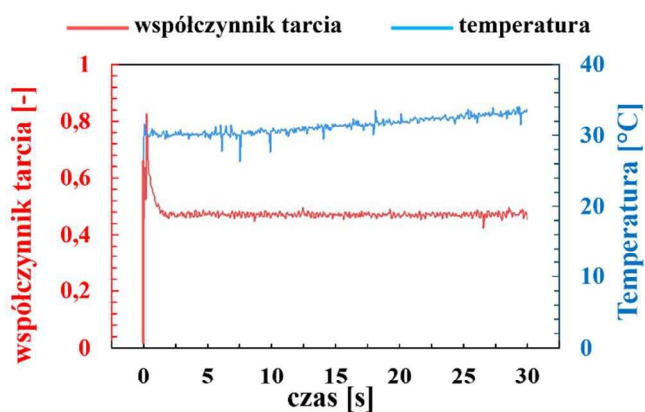
i)



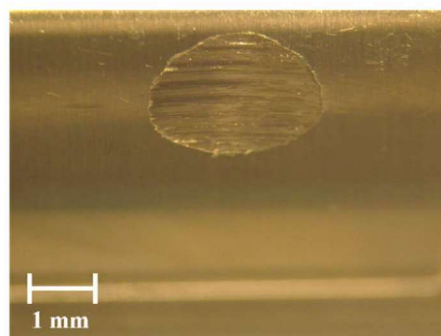
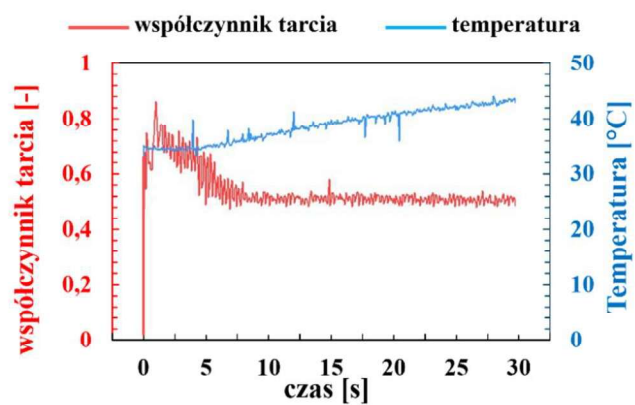
j)



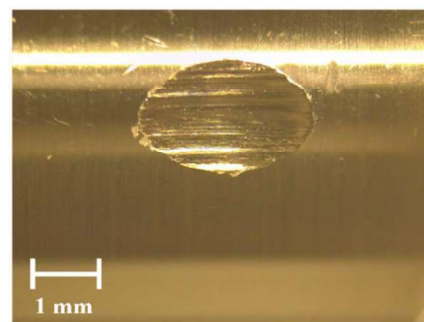
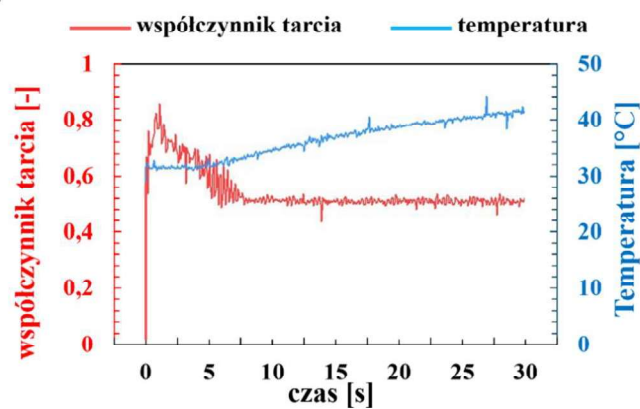
k)



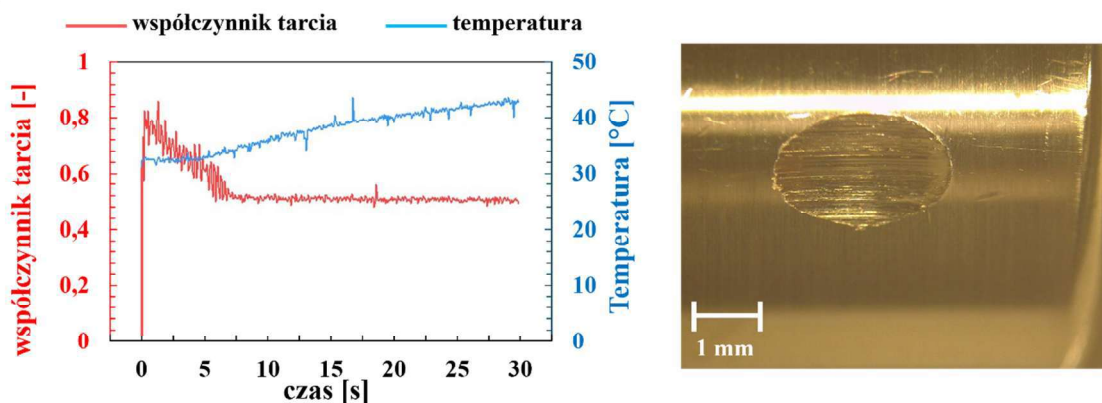
l)



m)



n)

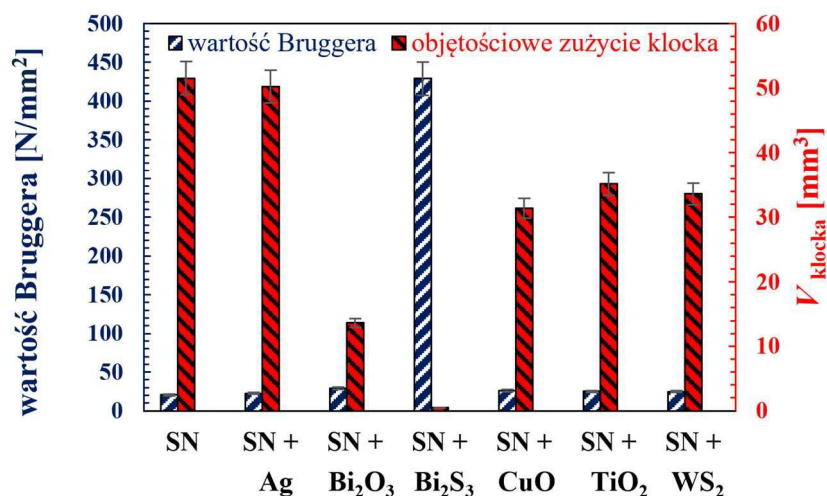


Rys. 81. Przebieg testów na maszynie XCT oraz zdjęcia śladów wytarcia na powierzchni klocków w wyniku kontaktu par trących rolka - klocek przy zastosowaniu olejów: a) SN, b) SN + Ag, c) SN + Bi_2O_3 , d) SN + Bi_2S_3 , e) SN + CuO, f) SN + TiO_2 , g) SN + WS_2 , h) HFN, i) HFN + Ag, j) HFN + Bi_2O_3 , k) HFN + Bi_2S_3 , l) HFN + CuO, m) HFN + TiO_2 i n) HFN + WS_2 .

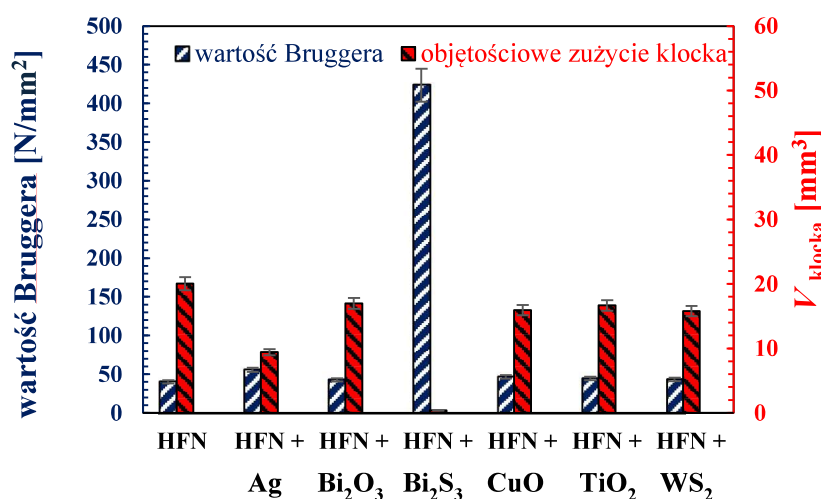
Temperatura podczas testu jest jednym z kluczowych parametrów charakteryzujących zachowanie warstwy smarnej. Jej nadmierny wzrost prowadzi do osłabienia jego stabilności, intensyfikacji procesów zużycia adhezyjnego i degradacji powierzchni. W przypadku oleju SN, pozbawionego jakichkolwiek dodatków modyfikujących, temperatura osiągnęła 63°C , co towarzyszyło gwałtownym zmianom współczynnika tarcia z 0,91 do 0,75. Natomiast olej HFN, dzięki obecności w składzie modyfikatorów tarcia (FM), osiągał znacznie niższą temperaturę, jedynie 38°C pozwalając na stabilniejszy spadek współczynnika tarcia (z 0,93 do 0,57). Dowodzi to jego wyższej odporności termicznej oraz zdolności do utrzymania stabilniejszej warstwy smarnej nawet przy wzrastającym obciążeniu.

Dodatek nanomateriałów skutkował dalszą poprawą właściwości smarnych obu olejów. W oleju SN współczynnik tarcia obniżył się do 0,54 dla SN + Ag, 0,49 dla SN + Bi_2O_3 , a w kompozycjach z Bi_2S_3 i WS_2 osiągnął najniższą wartość 0,47. Równocześnie zanotowano obniżenie temperatury, szczególnie w układzie SN + Bi_2S_3 , gdzie osiągnęła ona jedynie 37°C . W oleju HFN końcowe współczynniki tarcia były jeszcze niższe: 0,42 dla Bi_2S_3 , 0,44 dla Bi_2O_3 i 0,49 dla Ag, przy temperaturach utrzymujących się w granicach $34\text{--}39^\circ\text{C}$. Zastosowane nanocząstki zmniejszały zatem zarówno opór tarcia, jak i intensywność nagrzewania, co jednoznacznie wskazuje na ich aktywność smarującą.

a)



b)



Rys. 82. Graficzne przedstawienie wyników wartości Bruggera po testach na maszynie XCT dla badanych olejów z dodatkiem nanocząstek a) na bazie SN i b) na bazie HFN.

Bardzo wyraźne różnice pojawiły się również w wartościach Bruggera przedstawione na rys. 82, obliczonych zgodnie z równaniem (9). Dla czystego oleju SN wartość ta wyniosła 20,4 N/mm², natomiast po modyfikacji nanocząstkami wzrastała do 22,4 N/mm² dla SN + Ag, 29,4 N/mm² dla SN + Bi₂O₃, 26,1 N/mm² dla SN + CuO, 24,9 N/mm² dla SN + TiO₂ oraz 24,7 N/mm² dla SN + WS₂. Najbardziej imponujący wzrost odnotowano dla nanostruktur Bi₂S₃, gdzie wartość Bruggera osiągnęła aż 428,9 N/mm², co oznacza wzrost ponad dwudziestokrotny względem wartości oleju SN.

Analogiczna poprawa wystąpiła w oleju HFN. Wartość Bruggera oleju bazowego wynosiła 40,4 N/mm², a po dodaniu nanocząstek wzrastała do 55,8 N/mm² dla HFN + Ag, 42,9 N/mm² dla HFN + Bi₂O₃, 46,8 N/mm² dla HFN + CuO, 44,8 N/mm² dla HFN + TiO₂ oraz 43,5 N/mm² dla HFN + WS₂. Ponownie zdecydowanie najwyższą wartość uzyskano dla kompozycji

HFN + Bi₂S₃, gdzie osiągnięto 423,6 N/mm², co oznacza ponad dziesięciokrotną poprawę nośności warstwy smarnej w stosunku do oleju HFN.

Jeszcze wyraźniejsze różnice zaobserwowano w objętościowym zużyciu klocków (rys. 82), obliczonym według wzoru (10). Czysty olej SN powodował zużycie na poziomie 51,53 mm³. Dodatek nanocząstek przynosił znaczące zmniejszenie tej wartości: dla SN + Bi₂O₃ uzyskano zużycie 13,68 mm³ (redukcja 3,8-krotna), dla SN + CuO 31,39 mm³ (redukcja 1,6-krotna), dla SN + TiO₂ 35,15 mm³ (redukcja 1,5-krotna), a dla SN + WS₂ 33,61 mm³ (redukcja 1,5-krotna). Największą skuteczność odnotowano dla Bi₂S₃, gdzie zużycie spadło do zaledwie 0,499 mm³, co odpowiada redukcji o około 103-krotnej, czyniąc tę kompozycję zdecydowanie najefektywniejszą.

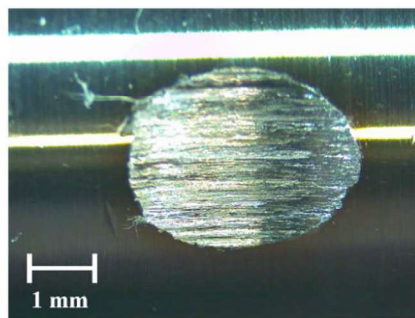
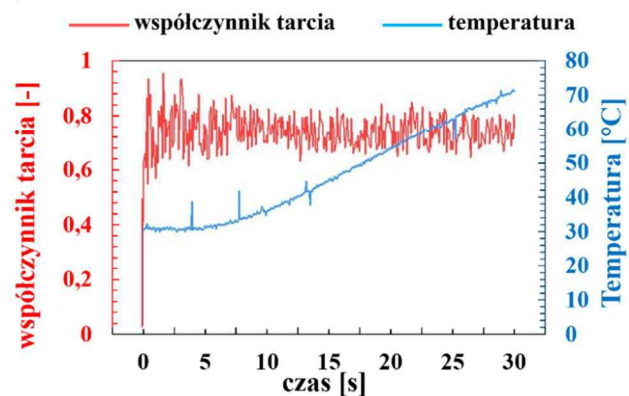
W oleju HFN zużycie wynosiło pierwotnie 20,06 mm³. Po dodaniu nanocząstek spadało ono do 9,41 mm³ dla HFN + Ag (redukcja 2,1-krotna), 17 mm³ dla HFN + Bi₂O₃ (redukcja 1,2-krotna), 15,95 mm³ dla HFN + CuO (redukcja 1,3-krotna), 16,68 mm³ dla HFN + TiO₂ (redukcja 1,2-krotna) oraz 15,8 mm³ dla HFN + WS₂ (redukcja 1,3-krotna). Największe obniżenie ponownie odnotowano dla nanocząstki Bi₂S₃, gdzie zużycie spadło do zaledwie 0,39 mm³, co odpowiada redukcji ponad 51-krotnej.

Zależność pomiędzy obniżeniem temperatury, redukcją tarcia i zmniejszeniem zużycia widoczna była we wszystkich przypadkach, ale najsilniej dla nanocząstek Bi₂S₃. To one zapewniły najniższe temperatury pracy, najniższe współczynniki tarcia, najwyższe wartości Bruggera oraz najmniejsze zużycie zarówno w oleju SN, jak i HFN.

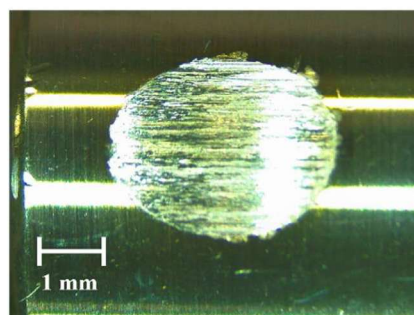
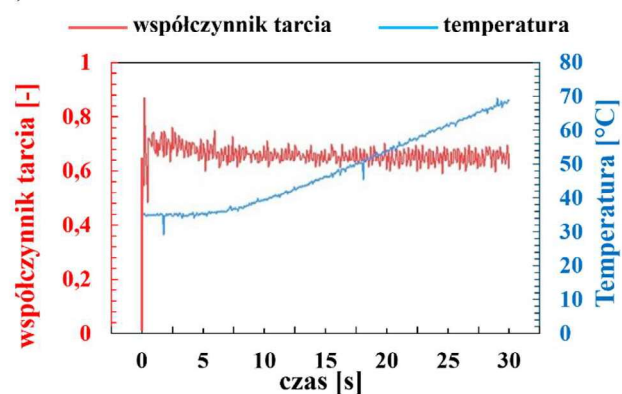
12.2. Badanie emulsji E1 na bazie oleju mineralnego z dodatkiem nanomateriałów

Na rysunku 83 przedstawiono przebiegi współczynnika tarcia oraz temperatury uzyskane podczas testów tribologicznych emulsji E1 oraz jej kompozycji wzbogaconych nanocząstkami Ag, Bi₂O₃, Bi₂S₃, CuO, TiO₂ i WS₂, przeprowadzonych na maszynie XCT. Do wykresów dołączono fotografie śladów zużycia, które umożliwiają ocenę rodzaju i stopnia uszkodzeń powierzchni. Wyniki jednoznacznie pokazują, że dodanie nanocząstek do emulsji E1 poprawia jej właściwości smarne, powodując obniżenie współczynnika tarcia oraz zmniejszenie intensywności zużycia.

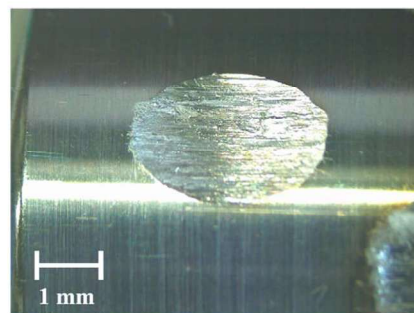
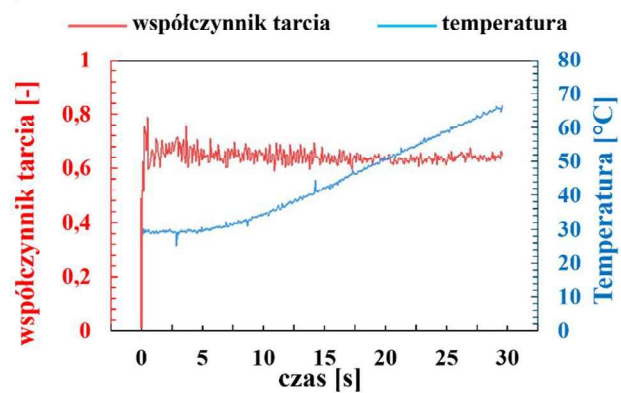
a)



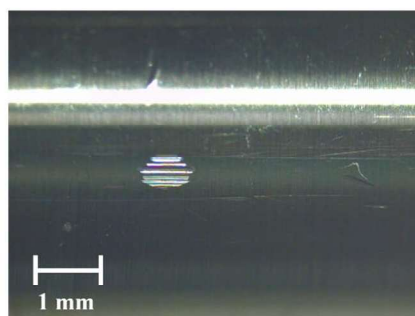
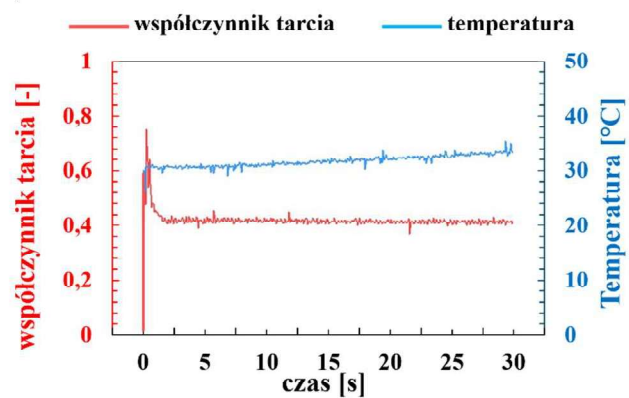
b)



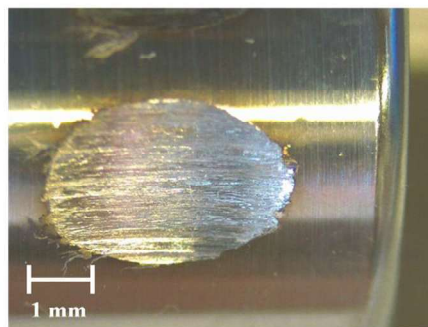
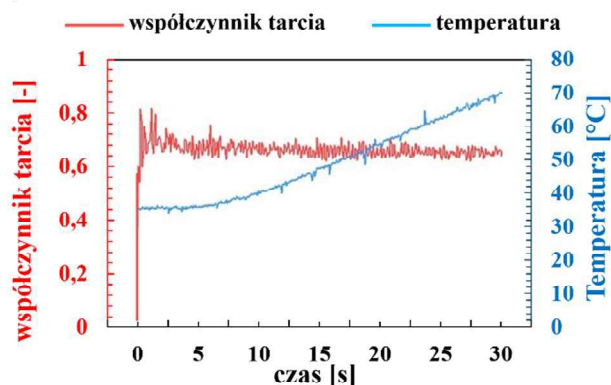
c)



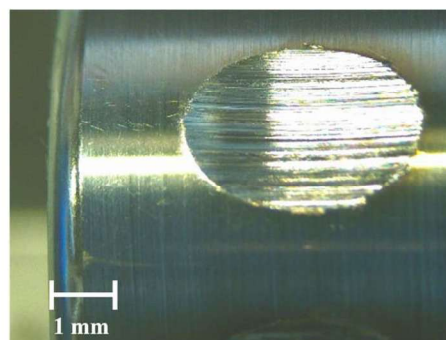
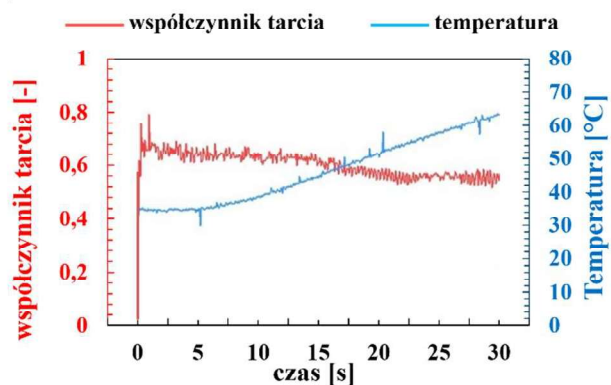
d)



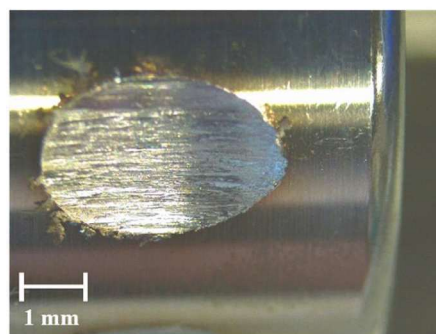
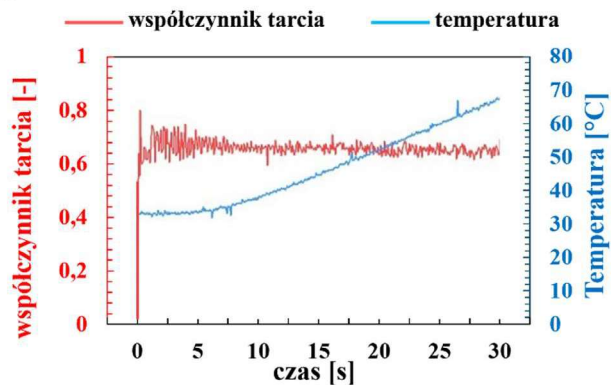
e)



f)



g)



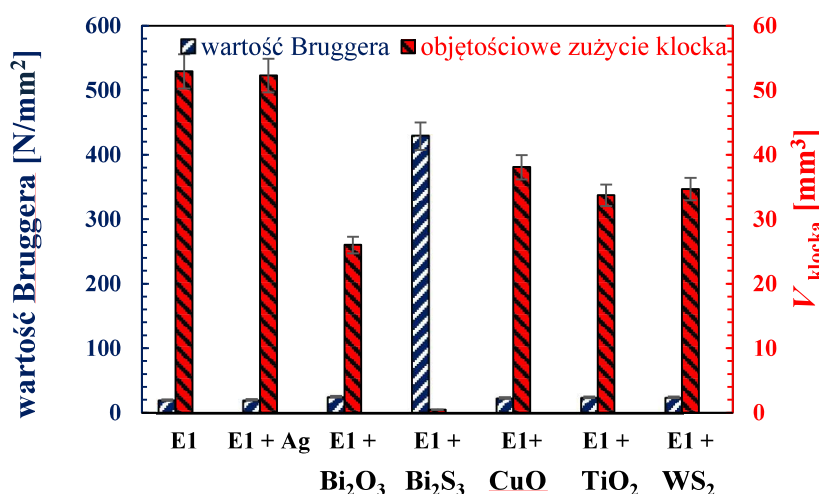
Rys. 83. Przebieg testów na maszynie XCT oraz zdjęcia śladów wytarcia na powierzchni klocków w wyniku kontaktu par trących rolka - klocek przy zastosowaniu emulsji: a) E1, b) E1 + Ag, c) E1 + Bi₂O₃, d) E1 + Bi₂S₃, e) E1 + CuO, f) E1 + TiO₂ oraz g) E1 + WS₂.

Dla emulsji E1 współczynnik tarcia początkowo wynosił 0,95 i wartość malała do końcowej wartości 0,78. Towarzyszył temu znaczny wzrost temperatury w strefie kontaktu do około 72°C, co świadczy o ograniczonej stabilności cieplnej warstwy emulsji i wysokiej intensywności procesów tarcowych w warunkach obciążenia. Wzbogacenie emulsji nanocząstkami wyraźnie zmieniał przebieg tarcia: dla dodatku Ag współczynnik tarcia obniżał się z 0,87 do 0,67, a temperatura wzrastała do 68°C, dla Bi₂O₃ z 0,80 do 0,66 przy temperaturze

66°C, dla CuO z 0,86 do 0,66 przy temperaturze 70°C, dla TiO₂ z 0,81 do 0,56 przy temperaturze 66°C, a dla WS₂ z 0,82 do 0,66 przy temperaturze 68°C.

Najbardziej korzystne wyniki uzyskano jednak w przypadku nanostruktur Bi₂S₃. W przypadku zastosowania E1 + Bi₂S₃ współczynnik tarcia zmniejszył się z 0,78 aż do 0,42, co oznacza zmniejszenie o 46% względem emulsji E1. Jednocześnie temperatura pracy osiągnęła jedynie 35°C, co stanowi najniższą wartość spośród wszystkich badanych nanomateriałów. Obniżenie temperatury koreluje z uzyskanymi minimalnymi śladach wytarcia, które były zdecydowanie mniejsze niż dla emulsji referencyjnej E1 oraz pozostałych nanopłynów na bazie E1.

Wyniki testów obciążeniowych przedstawione na rysunku 84, obejmujące wartości Bruggera obliczone na podstawie równania (9) oraz objętościowe zużycie klocków wyznaczone ze wzoru (10), również potwierdzają znaczącą poprawę właściwości tribologicznych emulsji E1 po zastosowaniu nanocząstek. Emulsja bazowa E1 cechowała się najniższą wartością Bruggera wynoszącą 19,9 N/mm². Zastosowanie nanocząstek powodowało jednak systematyczny wzrost tej wartości: dla Ag wyniosła ona 20,3 N/mm², dla Bi₂O₃ 25,1 N/mm², dla CuO 23,2 N/mm², dla TiO₂ 23,9 N/mm², a dla WS₂ 24,1 N/mm². Najbardziej imponujący wynik uzyskano dla przypadku E1 + Bi₂S₃, gdzie wartość Bruggera osiągnęła aż 428,9 N/mm², co oznacza poprawę niemal 22-krotną względem emulsji bazowej.



Rys. 84. Graficzne przedstawienie wyników wartości Bruggera po testach na maszynie XCT dla emulsji E1 z dodatkiem wzbogaconym o nanocząstki.

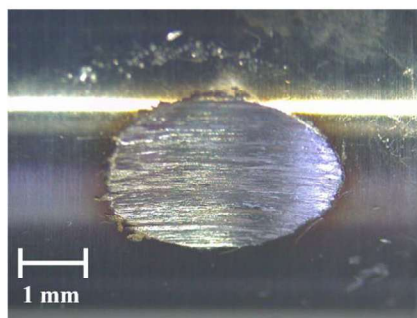
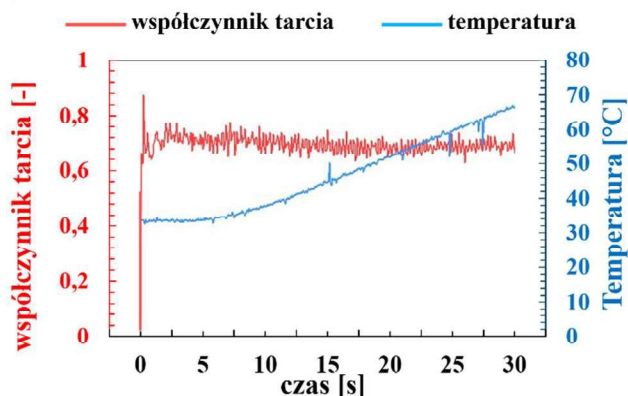
Analogiczną tendencję zaobserwowano w analizie objętościowego zużycia klocków. Emulsja E1 powodowała duże zużycie rzędu 52,96 mm³. Dodatek nanocząstek znacząco obniżył tę wartość: dla Ag zużycie wyniosło 52,3 mm³, dla Bi₂O₃ 26,02 mm³, dla CuO 38,08 mm³, dla TiO₂ 33,73 mm³, a dla WS₂ 34,7 mm³. Najbardziej widoczna poprawa wystąpiła

ponownie w kompozycji E1 + Bi_2S_3 , gdzie zużycie spadło do jedynie $0,46 \text{ mm}^3$. Oznacza to redukcję ponad 115-krotną względem emulsji E1, co jest rezultatem skrajnie niskiego oporu tarcia oraz wyjątkowej stabilności warstwy smarnej utworzonej przez nanostruktury Bi_2S_3 .

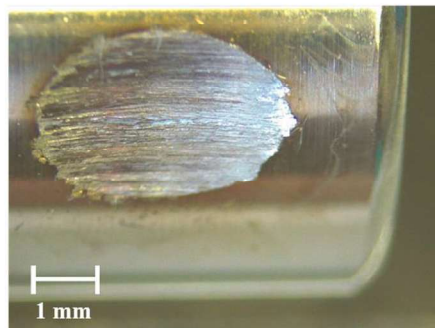
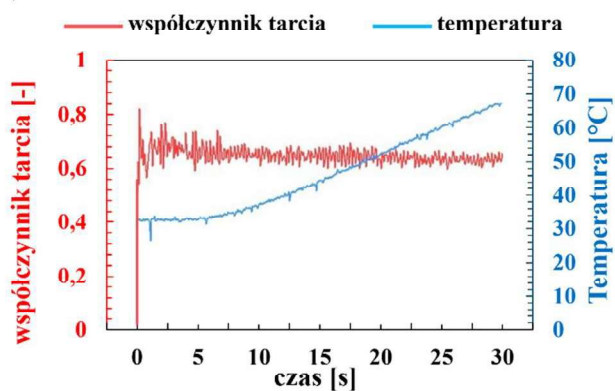
12.3. Badanie emulsji E2 na bazie oleju półsyntetycznego z dodatkiem nanomateriałów

Na rysunku 85 przedstawiono przebiegi współczynnika tarcia oraz temperatury uzyskane w testach emulsji półsyntetycznej E2 oraz jej kompozycji zawierających nanocząstki Ag, Bi_2O_3 , Bi_2S_3 , CuO, TiO_2 i WS_2 . Wraz z wykresami zaprezentowano fotografie śladów wytarcia na powierzchniach klocków po testach, co pozwala na ocenę charakteru zużycia. Analiza wyników jednoznacznie wskazuje, że każdy z zastosowanych dodatków nanostrukturalnych wpłynął korzystnie na właściwości smarne emulsji E2, obniżając współczynnik tarcia względem emulsji bazowej.

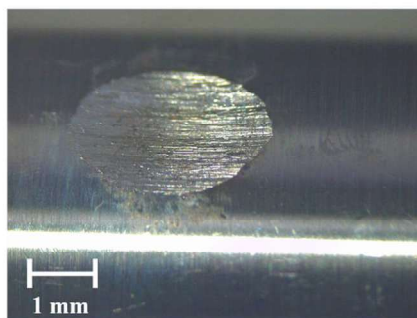
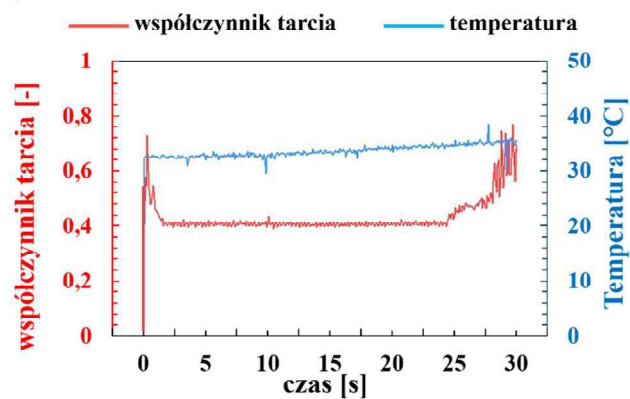
a)



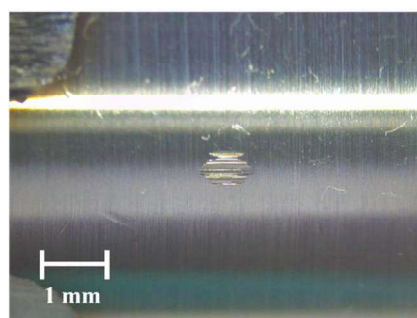
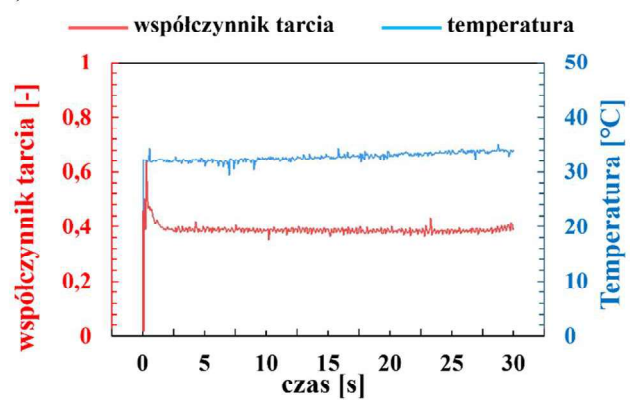
b)



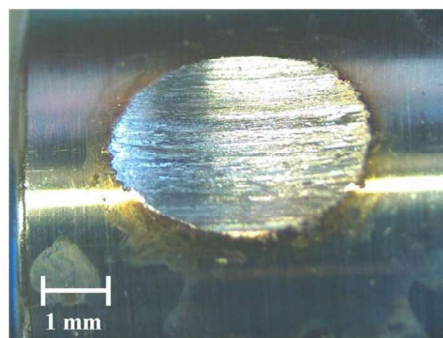
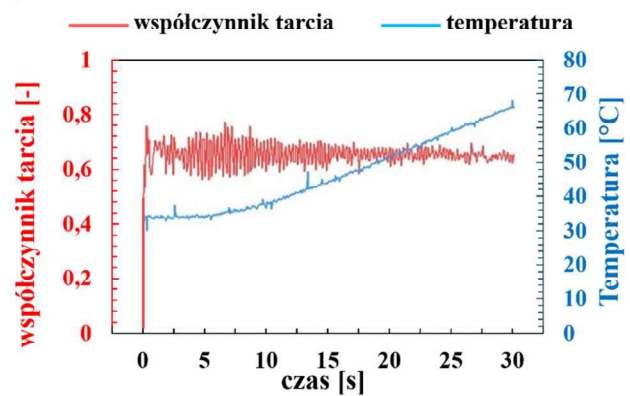
c)



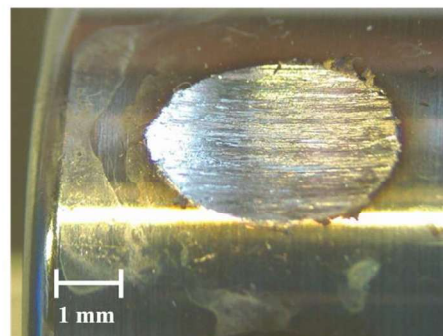
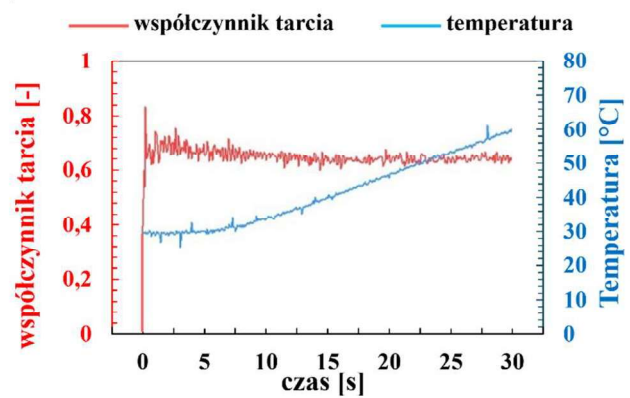
d)



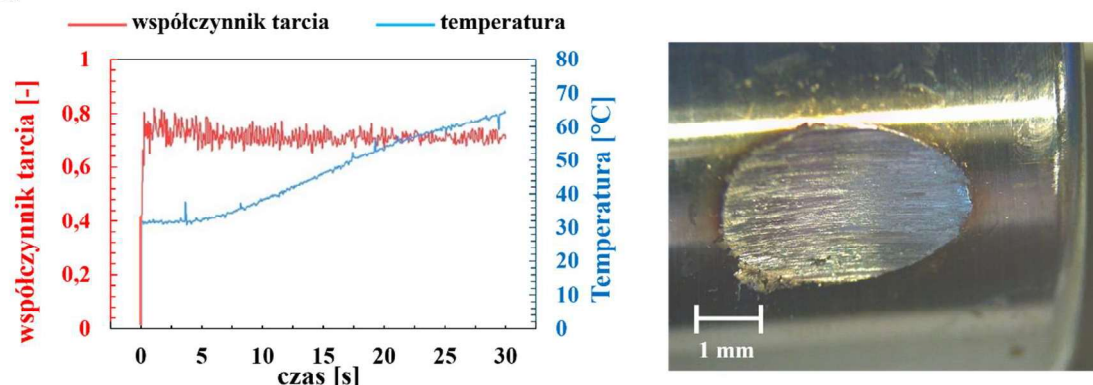
e)



f)



g)



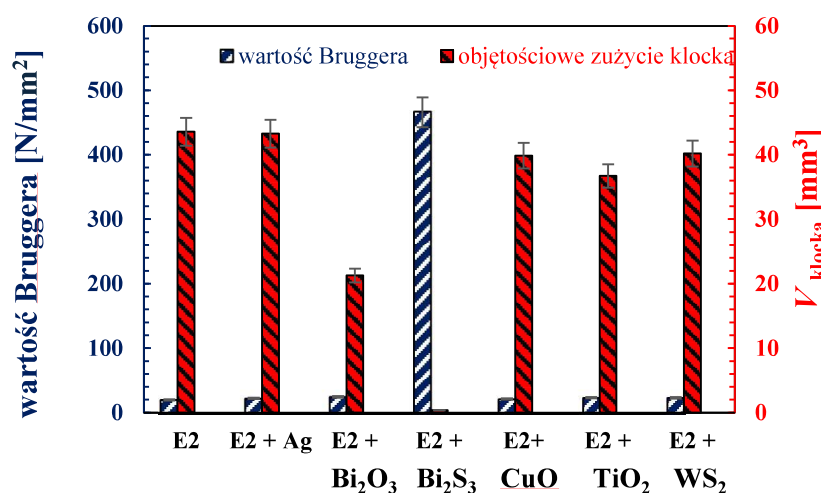
Rys. 85. Przebieg testów na maszynie XCT oraz zdjęcia śladów wytarcia na powierzchni klocków w wyniku kontaktu par trących rolka - przy zastosowaniu emulsji: a) E2, b) E2 + Ag, c) E2 + Bi₂O₃, d) E2 + Bi₂S₃, e) E2 + CuO, f) E2 + TiO₂ oraz g) E2 + WS₂.

Dla emulsji E2 współczynnik tarcia wynosił początkowo 0,94 i następnie zmieniał się skokowo, osiągając wartość końcową 0,74. Jednocześnie temperatura w strefie tarcia wzrosła do 69°C, co wskazuje na relatywnie ograniczoną stabilność cieplną warstwy smarnej. Po wzbogaceniu emulsji o nanostruktury uzyskano jednoznacznie korzystniejsze przebiegi tarcia. Dla dodatku nanocząstek Ag współczynnik tarcia zmniejszył się z 0,85 do 0,66 przy temperaturze 68°C. W przypadku Bi₂O₃ wartość początkowa 0,76 zmalała do 0,65, a temperatura końcowa spadła istotnie do 36°C. Emulsja z dodatkiem nanostruktur Bi₂S₃ cechowała się wyjątkowo dobrym przebiegiem zmian tarcia, wartość początkowa wynosiła 0,64, a końcowa jedynie 0,42 przy temperaturze zaledwie 34°C, najniższej spośród wszystkich badanych układów. Emulsje z nanocząstkami CuO, TiO₂ i WS₂ również poprawiały właściwości smarne w porównaniu do emulsji E2, obniżając końcowe wartości współczynnika tarcia odpowiednio do 0,63, 0,66 i 0,72, przy temperaturach końcowych w zakresie 62–69°C.

Porównanie przebiegów tarcia wskazuje jednoznacznie, że najniższą wartość współczynnika tarcia uzyskano dla emulsji E2 wzbogaconej o nanostruktury Bi₂S₃. Zmniejszenie współczynnika tarcia z 0,74 dla E2 do 0,42 oznacza poprawę o 43 % w stosunku do emulsji pierwotnej. Jednocześnie temperatura pracy spadła z 69°C do 34°C, co znalazło odzwierciedlenie w minimalnych śladach zużycia na powierzchni klocka.

Działanie dodatków nanomateriałów potwierdzają również wyniki obciążeniowe przedstawione na rysunku 86, obejmujące wartości Bruggera wyznaczone z równania (9) oraz objętościowe zużycie klocków uzyskane ze wzoru (10). Emulsja E2 osiągnęła wartość Bruggera równą 20 N/mm², co stanowi najniższy wynik spośród badanych układów. Zastosowanie nanocząstek spowodowało wzrost tej wartości do 22,3 N/mm² dla E2 + Ag, 24,8

N/mm² dla E2 + Bi₂O₃, 21,4 N/mm² dla E2 + CuO, 23,4 N/mm² dla E2 + TiO₂ oraz 23,1 N/mm² dla E2 + WS₂. Największą poprawę odnotowano dla emulsji E2 + Bi₂S₃, gdzie wartość Bruggera osiągnęła aż 466 N/mm², co oznacza ponad 23-krotny wzrost względem emulsji E2 bez dodatków.



Rys. 86. Graficzne przedstawienie wyników wartości Bruggera po testach na maszynie XCT dla emulsji E2 z dodatkiem wzbogaconym o nanocząstki.

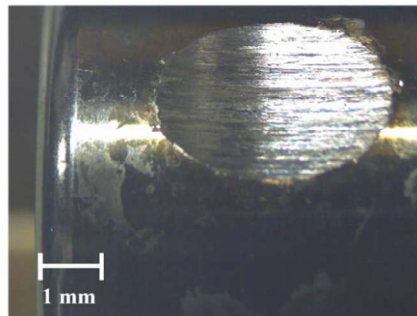
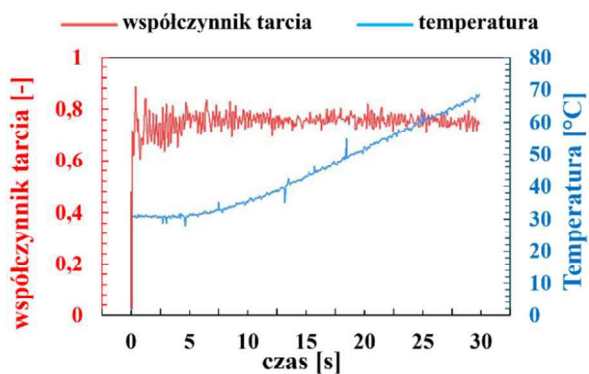
Równie wyraźne różnice zaobserwowano w objętościowym zużyciu klocków. Emulsja E2 powodowała zużycie na poziomie 43,57 mm³. Po dodaniu nanocząstek wartości te ulegały znacznemu obniżeniu, gdzie dla nanocząstek Ag zużycie wyniosło 43,26 mm³, dla Bi₂O₃ 21,29 mm³, dla CuO 39,87 mm³, dla TiO₂ 36,72 mm³, a dla WS₂ 40,20 mm³. Ponownie najbardziej imponujący wynik uzyskano dla nanostruktury Bi₂S₃, gdzie zużycie spadło do zaledwie 0,39 mm³, co stanowi redukcję o ponad 111 razy względem emulsji bazowej E2. Tak ogromna różnica jest w pełni zgodna z jednoczesnym obniżeniem współczynnika tarcia i temperatury pracy oraz stabilizacją warstwy smarnej.

12.4. Badanie emulsji E3 na bazie oleju syntetycznego z dodatkiem nanomateriałów

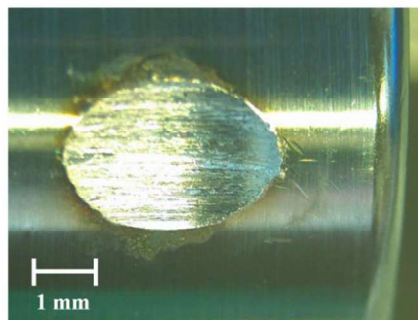
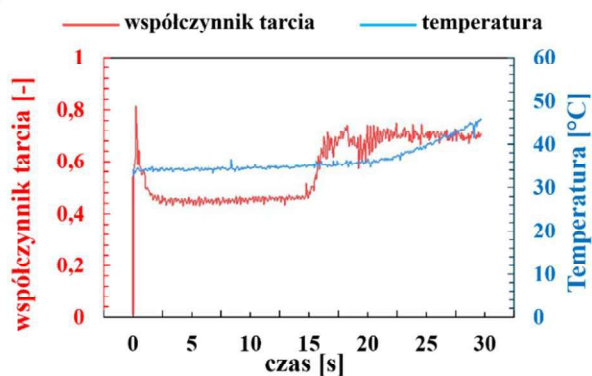
Na rysunku 87 przedstawiono przebiegi współczynnika tarcia oraz temperatury uzyskane podczas testów tribologicznych emulsji półsyntetycznej E3 oraz jej kompozycji wzbogaconych o nanocząstki Ag, Bi₂O₃, Bi₂S₃, CuO, TiO₂ i WS₂, przeprowadzonych na maszynie XCT. Wraz z wykresami zamieszczono fotografie śladów wytarcia na powierzchni klocków, co pozwala na ocenę charakteru zużycia pod wpływem analizowanych środków smarno-chłodzących. Wyniki pokazują jednoznacznie, że niezależnie od rodzaju zastosowanej

nanostruktury, każde jej wprowadzenie do emulsji E3 prowadzi do obniżenia współczynnika tarcia w stosunku do emulsji bazowej.

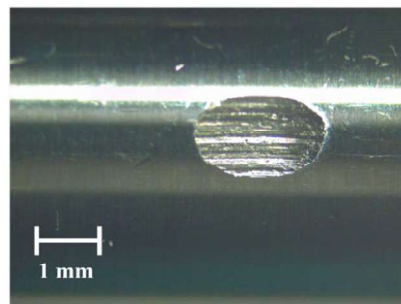
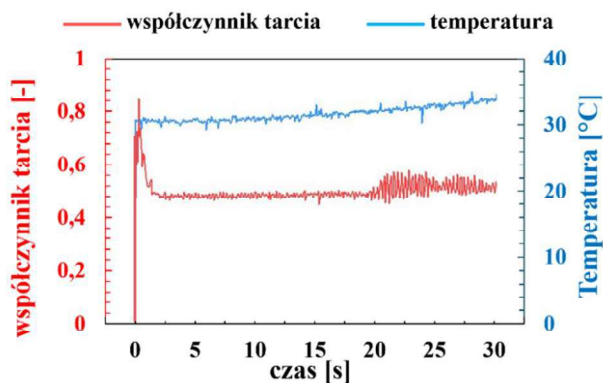
a)



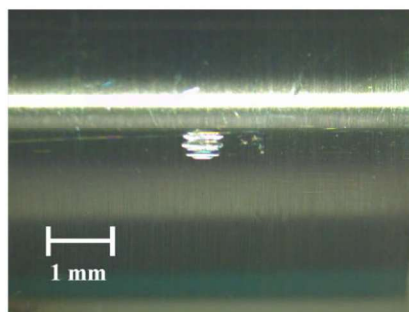
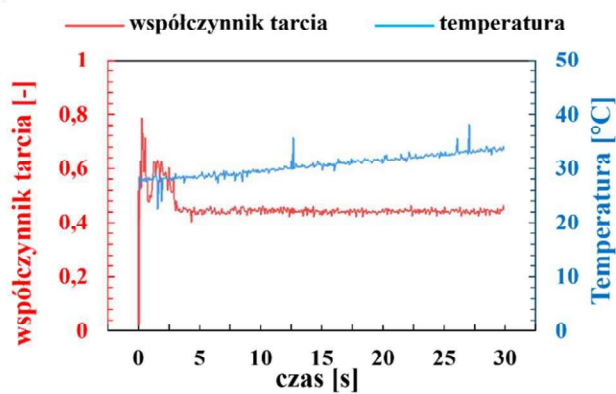
b)



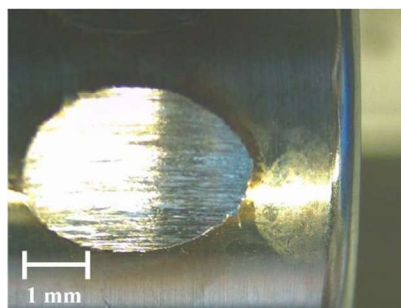
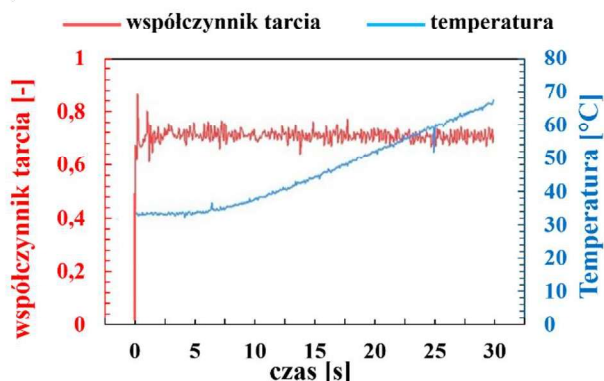
c)



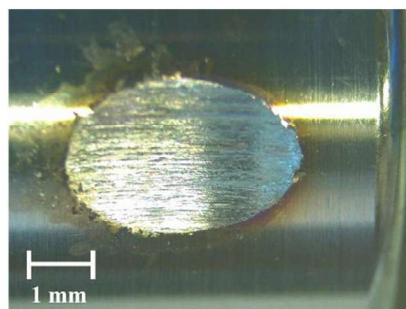
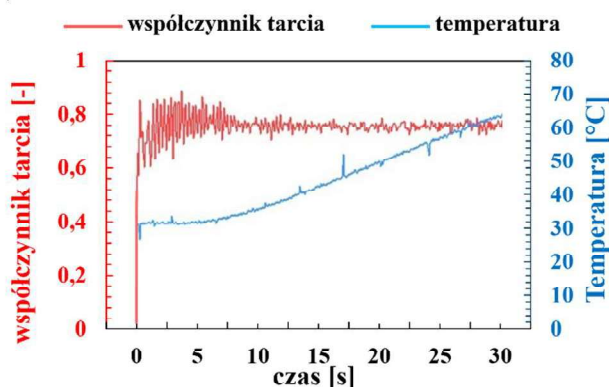
d)



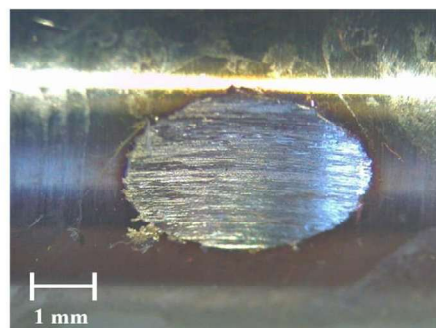
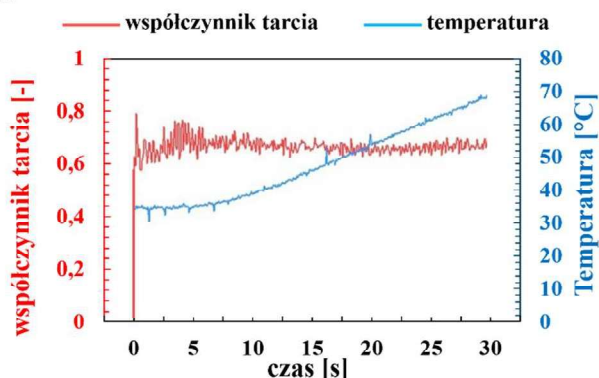
e)



f)



g)



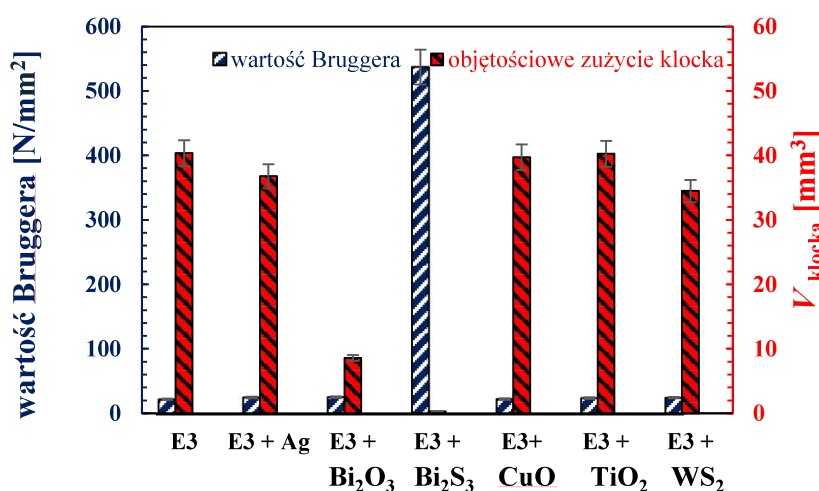
Rys. 87. Przebieg testów na maszynie XCT oraz zdjęcia śladów wytarcia na powierzchni klocków w wyniku kontaktu par trących rolka - klocek przy zastosowaniu emulsji: a) E3, b) E3 + Ag, c) E3 + Bi₂O₃, d) E3 + Bi₂S₃, e) E3 + CuO, f) E3 + TiO₂ oraz g) E3 + WS₂.

Dla emulsji E3 wartość współczynnika tarcia na początku testu wynosiła 0,94, po czym malała skokowo, osiągając końcową wartość 0,79. Towarzyszył temu wzrost temperatury w strefie tarcia do 68°C, co świadczy o ograniczonej stabilności cieplnej emulsji przy większych obciążeniach. Po wprowadzeniu dodatków nanomateriałów uzyskano znacznie korzystniejsze warunki tarcia. W przypadku emulsji E3 + Ag współczynnik tarcia zmniejszył się z 0,82 do 0,70 przy temperaturze końcowej 45°C. Nanocząstki Bi₂O₃ spowodowały obniżenie współczynnika tarcia z 0,86 do 0,52, a temperatura spadła do 36°C. Szczególnie

korzystny przebieg odnotowano dla emulsji E3 + Bi₂S₃: współczynnik tarcia sukcesywnie obniżał się z wartości początkowej 0,79 aż do 0,42, natomiast temperatura nie przekroczyła 34°C, najniższej wartości spośród wszystkich analizowanych emulsji na bazie E3.

Pozostałe dodatki również poprawiały parametry smarne, emulsja E3 + CuO charakteryzowała się spadkiem współczynnika tarcia z 0,80 do 0,68 przy temperaturze 69°C, emulsja E3 + TiO₂ zmniejszała tarcie z 0,86 do 0,76 przy 66°C, natomiast emulsja E3 + WS₂ obniżała tarcie z 0,81 do 0,69 przy temperaturze 68°C. Powyższe przebiegi wskazują, że wszystkie nanocząstki poprawiają właściwości emulsji E3, jednak nanostruktury Bi₂S₃ przynoszą najbardziej efektywne rezultaty zarówno w zakresie obniżenia tarcia (zmniejszenie średniej wartości współczynnika tarcia o 47 % względem emulsji E3), jak i redukcji temperatury oraz łagodniejszego oddziaływania tribologicznego na powierzchnię klocków.

Wyniki te znajdują potwierdzenie w analizie wartości Bruggera, które przedstawiono na rysunku 88. Emulsja E3 osiągnęła wartość Bruggera 21,9 N/mm², która okazała się najniższą spośród wszystkich badanych kompozycji. Emulsje z nanocząstkami spowodowały wzrost tej wartości. Emulsja z nanocząstkami E3 + Ag osiągnęła 24,9 N/mm², E3 + Bi₂O₃ 25,1 N/mm², E3 + CuO 22,3 N/mm², E3 + TiO₂ 23,8 N/mm², a E3 + WS₂ 24,5 N/mm². Najwyższą poprawę odnotowano jednak dla E3 + Bi₂S₃, dla której uzyskano wartość Bruggera aż 537,1 N/mm², co odpowiada ponad dwudziestoczekrotnemu wzrostowi odporności na obciążenie skrajne względem emulsji bazowej E3. Wynik ten jest zgodny z wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi redukcji tarcia oraz temperatury i potwierdza wyjątkową efektywność nanostruktur Bi₂S₃ w warunkach ekstremalnego nacisku.



Rys. 88. Graficzne przedstawienie wyników wartości Bruggera po testach na maszynie XCT dla emulsji E3 z dodatkiem wzbogaconym o nanocząstki.

Znaczną poprawę można zaobserwować również w przypadku objętościowego zużycia klocków. Dla emulsji E3 wartość ta wyniosła 40,34 mm³. Zastosowanie nanocząstek doprowadziło do jej obniżenia w przypadku dodatku nanocząstek Ag zużycie spadło do 36,78 mm³, dla Bi₂O₃ do 8,6 mm³, dla CuO do 39,73 mm³, dla TiO₂ do 40,25 mm³, a dla WS₂ do 34,48 mm³. Najniższą wartość zużycia uzyskano ponownie dla emulsji E3 + Bi₂S₃, gdzie uzyskano zaledwie 0,29 mm³, co oznacza ponad 139-krotne zmniejszenie objętościowego zużycia względem emulsji bazowej E3. Zbieżność tych wyników z obniżonym tarcieniem, zredukowaną temperaturą i najwyższą wartością Bruggera świadczy o wysoce synergicznym działaniu nanostruktury Bi₂S₃ w układzie tarcowym.

12.5. Podsumowanie badań nanopłynów na aparacie XCT o skojarzeniu „rolka – klocek”

Przeprowadzone badania tribologiczne olejów SN i HFN oraz emulsji E1, E2 i E3 jednoznacznie potwierdziły, że dodatek nanocząstek (Ag, Bi₂O₃, Bi₂S₃, CuO, TiO₂, WS₂) prowadzi do spójnej i powtarzalnej poprawy wszystkich kluczowych parametrów smarnych. Obniża się współczynnik tarcia, stabilizuje się temperatura pracy węzła tarcowego, rośnie nośność warstwy smarnej (wartość Bruggera), a zużycie objętościowe ulega wielokrotnemu zmniejszeniu. W stanie bazowym przewagę wykazują układy olejowe, zwłaszcza HFN jako formułacja uszlachetniona, które pracują w niższej temperaturze i wykazują bardziej stabilny przebieg współczynnika tarcia niż emulsje. Po wprowadzeniu nanocząstek różnice w energetyce tarcia w dużej mierze się jednak zacierają. Najlepsze kompozycje olejowe (HFN + Bi₂S₃) i emulsyjne (szczególnie E1/E3 + Bi₂S₃) stabilizują pracę strefy tarcia na porównywalnie niskim poziomie, osiągając współczynnik tarcia rzędu 0,42–0,48 oraz temperaturę około 34–35 °C. Co więcej, podczas obciążeń skrajnych to właśnie emulsje z dodatkiem nanostruktur Bi₂S₃ uzyskują najwyższą nośność warstwy i najniższe zużycie. Wartości Bruggera sięgają około 428,9–537,1 N/mm², a zużycie objętościowe obniża się do 0,29–0,46 mm³, co przewyższa najlepsze wyniki w układach olejowych z tym samym dodatkiem (odpowiednio 423–429 N/mm²; 0,39–0,50 mm³). Taki obraz oznacza, że oleje, zwłaszcza HFN, wygrywają stabilnością w stanie bazowym i bardzo niską temperaturą pracy bez nanocząstek, natomiast emulsje po dodaniu nanocząstek, dzięki synergii silnej warstwy ochronnej i intensywnego chłodzenia fazą wodną, łączą bardzo niską energię tarcia z ogromną nośnością i minimalnym zużyciem, co daje im przewagę w warunkach nacisków skrajnych i długotrwałego kontaktu tribologicznego.

Obserwowane efekty wynikają z mechanizmów działania wspólnych dla obu klas mediów procesów nanosmarowania, gdzie nanocząstki tworzą cienką, trwałą warstwę ochronną o niskim współczynniku ścinania, który ogranicza kontakt adhezyjny i stabilizuje warstwę smarną [82–84]. Jak również poprzez wnikanie w mikronierówności, inicjując polerowanie tribologiczne (efekt samowygładzania) i ograniczając kontakt szczytów powierzchni [86]. W przypadku nanostruktur warstwowych, takich jak Bi_2S_3 i WS_2 , zachodzi łatwe ścinanie między warstwowe, które obniża energię tarcia i temperaturę pracy. Z kolei nanocząstki TiO_2 mogą działać w sposób quasi-łożyskowy, stabilizując warstwę i rozpraszając obciążenia [156]. W emulsjach wszystkie te zjawiska sprzęgają się dodatkowo z dużą pojemnością cieplną i przewodnictwem fazy wodnej, co usprawnia odbiór ciepła ze strefy tarcia i ogranicza degradację warstwy. Zależność przyczynowo-skutkowa jest tu spójna, gdyż obniżenie temperatury sprzyja stabilizacji warstwy smarnej, ta z kolei obniża współczynnik tarcia, a w efekcie zmniejsza intensywność zużycia.

W ujęciu porównawczym nanostruktury Bi_2S_3 pozostają dodatkiem o najwyższej i najbardziej konsekwentnej skuteczności niezależnie od nośnika smarnego, jednocześnie obniżając współczynnik tarcia i temperaturę, wielokrotnie zwiększając wartość Bruggera oraz znacząco ograniczając zużycie. Nanocząstki Bi_2O_3 zajmują drugą pozycję skuteczności, natomiast WS_2 i Ag przynoszą poprawę umiarkowaną, ale powtarzalną.

Uwzględniając całokształt wyników, mechanizmy i uwarunkowania procesu, rekomenduje się testy przedwdrożeniowe w rzeczywistych warunkach obróbki skrawaniem przede wszystkim dla emulsji z dodatkiem nanostruktur Bi_2S_3 , a w drugiej kolejności dla emulsji z dodatkiem nanocząstek Bi_2O_3 . Taki kierunek prac stwarza podstawy do praktycznego wykorzystania efektów nanosmarowania w zadaniach o podwyższonych obciążeniach i długotrwałym kontakcie, charakterystycznych dla obróbki skrawaniem.

13. Badanie przedwdrożeńiowe – toczenie wzdłużne

W kolejnym rozdziale jest przejście od potwierdzonych laboratoryjnie korzyści stosowania nanomateriałów jako dodatków do ich walidacji w rzeczywistych warunkach obróbki skrawaniem. Zaplanowany etap przedwdrożeńiowy miał charakter aplikacyjny i obejmował testy prowadzone na docelowych obrabiarkach, materiałach i narzędziach przy określonych parametrach technologicznych podczas operacji toczenia wzdłużnego stali C45.

Celem badań podczas toczenia wzdłużnego było sprawdzenie podstawowych funkcji nowych cieczy chłodząco-smarujących (emulsji E1, E2 i E3) zawierających wytypowany dodatek w postaci nanocząstek spośród analizowanych o najlepszych właściwościach tribologicznych, a mianowicie nanostruktury bizmutu – Bi_2S_3 i Bi_2O_3 .

13.1. Badanie emulsji E1 na bazie oleju mineralnego z dodatkiem nanocząstek Bi_2O_3 i Bi_2S_3

Tabela 23 przedstawia wyniki pomiarów trwałości ostrzy podczas toczenia wzdłużnego stali gatunku C45 z wykorzystaniem trzech badanych emulsji obróbkowych: E1, E1 + Bi_2O_3 oraz E1 + Bi_2S_3 . Na podstawie uzyskanych wartości można stwierdzić, że wszystkie zastosowane ciecze zapewniły zadowalający poziom trwałości narzędzia.

Tabela 23. Trwałość ostrzy (T) w minutach podczas toczenia wzdłużnego stali gatunku C45 ze stosowaniem badanych emulsji E1, E1 + Bi_2O_3 i E1 + Bi_2S_3 .

Oznaczenie cieczy	Trwałość ostrza T [min]	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
E1	21,5	23,1	2,35
	25,3		
	20,6		
	24,8		
E1 + Bi_2O_3	20,1	19,2	2,18
	16,2		
	21,3		
	19,2		
E1 + Bi_2S_3	35,3	33,8	1,26
	33,5		
	34,2		
	32,3		

Średnie wartości trwałości ostrzy mieściły się w zakresie od 19,2 min do 33,8 min. Najwyższą trwałość uzyskano przy zastosowaniu emulsji E1 + Bi_2S_3 , dla której średnia osiągnęła 33,8 min, co oznacza wzrost o około 31% w porównaniu z emulsją bazową E1. Wynik ten świadczy o korzystnym wpływie dodatku nanocząstek Bi_2S_3 na właściwości smarujące i skrawne cieczy obróbkowej.

Z kolei emulsja E1 + Bi₂O₃ charakteryzowała się najniższą średnią trwałością ostrza (19,2 min), jednak uzyskane wartości cechowały się stosunkowo małym odchyleniem standardowym, co wskazuje na stabilny charakter procesu skrawania.

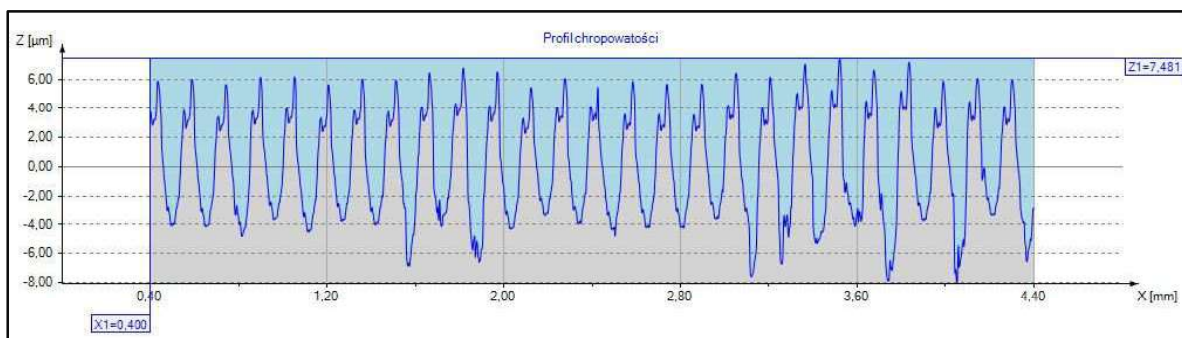
Po wykonaniu obróbki i osiągnięciu zużycia ostrza V_B powyżej 0,06 mm przeprowadzono pomiary chropowatości powierzchni obrabianej. Średnie wartości parametrów Ra i Rt zestawiono w tabeli 24.

Tabela 24. Wartości średnie parametrów chropowatości po toczeniu wzdłużnym stali gatunku C45 przy zużyciu ostrza V_B powyżej 0,06 mm.

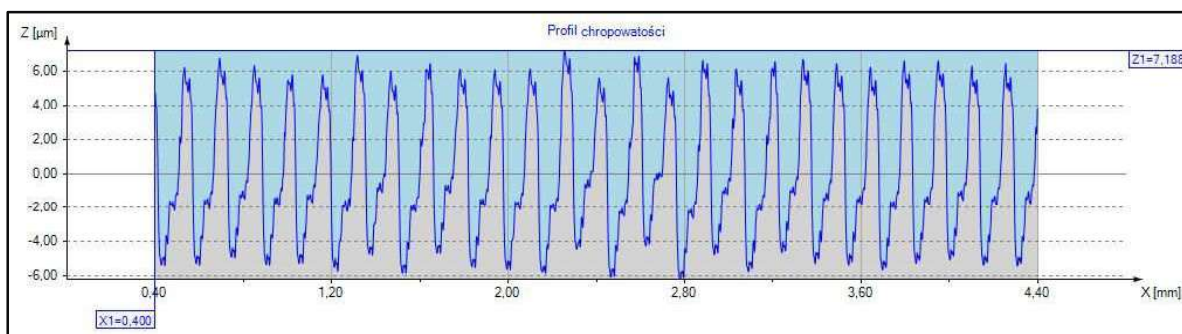
Oznaczenie cieczy	Liczność próby	Ra [μ m]	Odchylenie standardowe	Rt [μ m]	Odchylenie standardowe
E1	66	3,34	0,60	14,81	1,61
E1 + Bi ₂ O ₃	81	3,56	0,64	14,31	2,28
E1 + Bi ₂ S ₃	48	2,58	0,78	13,08	2,01

Przykładowy profil chropowatości po toczeniu wzdłużnym stali gatunku C45 przy zużyciu ostrza V_B powyżej 0,06 mm przedstawiono na rys. 89.

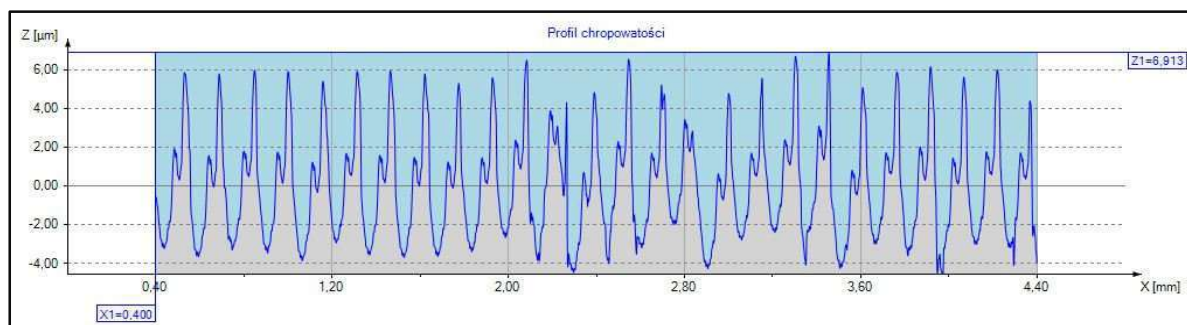
a)



b)



c)



Rys. 89. Przykładowe profile chropowości po toczeniu wzdłużnym stali gatunku C45 przy zużyciu ostrza VB powyżej 0,06 mm dla badanej emulsji: a) E1, b) E1 + Bi₂O₃ i c) E1 + Bi₂S₃.

Analiza chropowości powierzchni wykazała, że przy stosowaniu emulsji E1 oraz E1 + Bi₂O₃ różnice w parametrach Ra i Rt były niewielkie i nie wskazują na istotne pogorszenie lub poprawę jakości powierzchni. Najlepszą gładkość powierzchni uzyskano stosując ciecz E1 + Bi₂S₃, dla której parametr Ra wyniósł 2,58 μm, a Rt = 13,08 μm. Najwyższe wartości obu parametrów odnotowano natomiast dla emulsji E1 (Ra = 3,34 μm, Rt = 14,81 μm).

13.2. Badanie emulsji E2 na bazie oleju półsyntetycznego z dodatkiem nanocząstek Bi₂O₃ i Bi₂S₃

Tabela 25 przedstawia wyniki trwałości ostrzy uzyskane podczas toczenia wzdłużnego stali gatunku C45 z wykorzystaniem emulsji E2 oraz jej modyfikacji nanocząstkami tlenku bizmutu(III) (Bi₂O₃) i siarczku bizmutu(III) (Bi₂S₃).

Tabela 25. Trwałość ostrzy (T) w minutach podczas toczenia wzdłużnego stali gatunku C45 ze stosowaniem badanych emulsji E2, E2 + Bi₂O₃ i E2 + Bi₂S₃.

Oznaczenie cieczy	Trwałość ostrza T [min]	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
E2	31,2	28,2	4,41
	31,8		
	22,5		
	25,5		
	32,9		
	25,1		
E2 + Bi ₂ O ₃	31,3	25,5	5,56
	18,0		
	25,5		
	27,2		
E2 + Bi ₂ S ₃	29,3	36,7	5,24
	38,2		
	41,6		
	37,8		

Uzyskane rezultaty wskazują, że wszystkie badane ciecze obróbkowe zapewniają trwałość narzędzia na poziomie umożliwiającym stabilny przebieg procesu skrawania.

Średnie wartości trwałości ostrzy mieściły się w zakresie od 25,5 min do 36,7 min. Najwyższą trwałość uzyskano przy zastosowaniu emulsji E2 + Bi₂S₃, dla której średnia wartość wyniosła 36,7 min. Oznacza to wzrost trwałości narzędzia o około 23% w porównaniu z emulsją bazową E2 pozbawioną dodatków nanocząstek. Wynik ten dowodzi pozytywnego wpływu nanocząstek Bi₂S₃ na właściwości smarująco-chłodzące oraz zmniejszenie intensywności zużycia ostrza. Emulsja E2 + Bi₂O₃ osiągnęła średnią trwałość 25,5 min, przy czym odchylenie standardowe 5,56 wskazuje na większą zmienność wyników względem pozostałych cieczy. Emulsja bazowa E2 zapewniła średnią trwałość ostrza 28,2 min przy stosunkowo umiarkowanej wartości odchylenia standardowego.

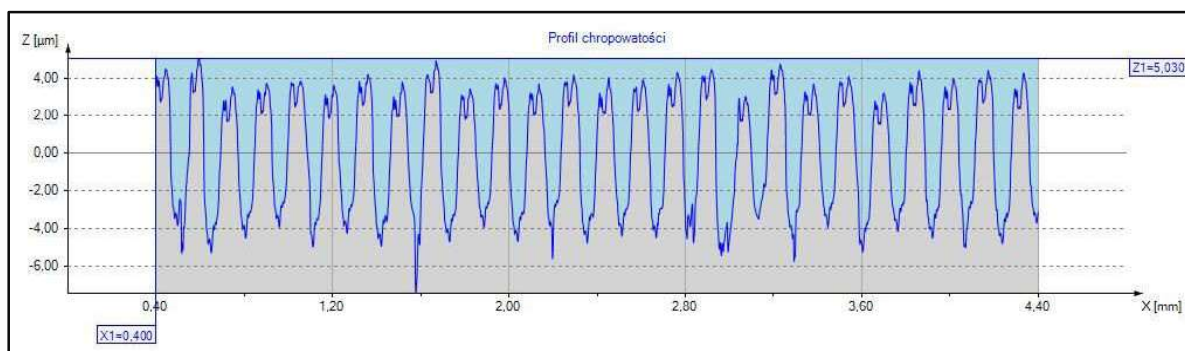
Po zakończeniu procesu toczenia, przy osiągnięciu zużycia ostrza V_B powyżej 0,06 mm, dokonano pomiarów chropowatości powierzchni obrabianej. Wyniki średnich wartości parametrów Ra i Rt przedstawiono w tabeli 26.

Tabela 26. Wartości średnie parametrów chropowatości po toczeniu wzdłużnym stali gatunku C45 przy zużyciu ostrza V_B powyżej 0,06 mm.

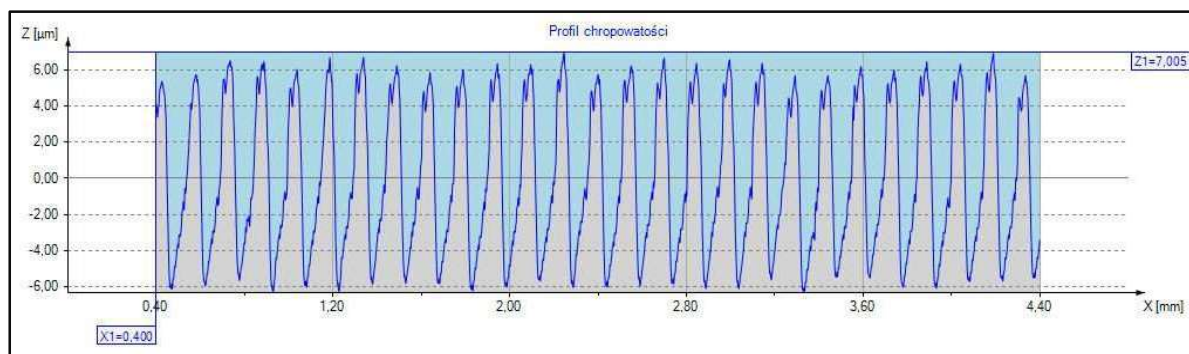
Oznaczenie cieczy	Liczność próby	Ra [μm]	Odchylenie standardowe	Rt [μm]	Odchylenie standardowe
E2	105	3,01	0,91	14,39	2,90
E2 + Bi ₂ O ₃	87	3,57	0,60	14,18	2,44
E2 + Bi ₂ S ₃	108	2,98	1,18	13,35	4,72

Przykładowy profil chropowatości po toczeniu wzdłużnym stali gatunku C45 przy zużyciu ostrza V_B powyżej 0,06 mm przedstawiono na rys. 90.

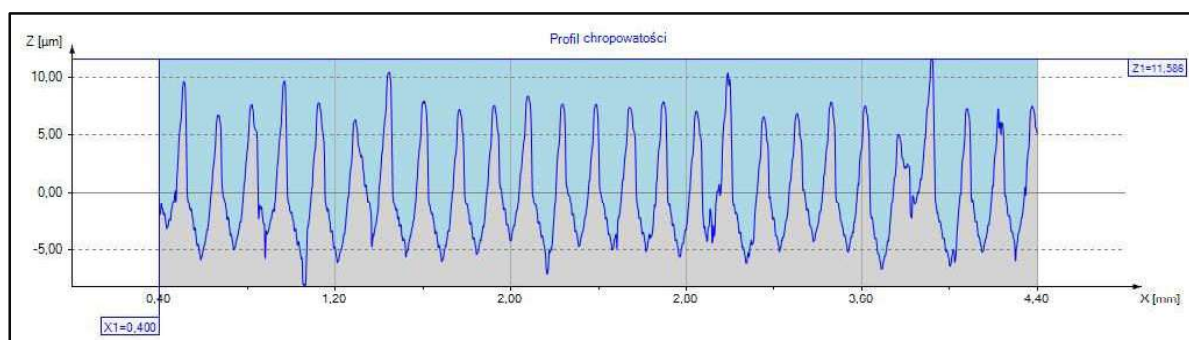
a)



b)



c)



Rys. 90. Przykładowe profile chropowatości po toczeniu wzdłużnym stali gatunku C45 przy zużyciu ostrza VB powyżej 0,06 mm dla badanej emulsji: a) E2, b) E2 + Bi₂O₃ i c) E2 + Bi₂S₃.

Analiza chropowatości powierzchni wykazała, że emulsje E2 oraz E2 + Bi₂O₃ charakteryzowały się zbliżonymi wartościami parametrów Ra i Rt, co nie wskazuje na istotne różnice w jakości powierzchni uzyskiwanej przy ich zastosowaniu. Najmniejszą średnią chropowatość powierzchni uzyskano natomiast dla cieczy E2 + Bi₂S₃, dla której parametr Ra wyniósł 2,98 μm, a Rt = 13,35 μm. Potwierdza to korzystny wpływ nanocząstek Bi₂S₃ również w aspekcie poprawy jakości powierzchni obrabianej.

13.3. Badanie emulsji E3 na bazie oleju syntetycznego z dodatkiem nanocząstek Bi₂O₃ i Bi₂S₃

Tabela 27 przedstawia wyniki trwałości ostrzy uzyskane podczas toczenia wzdłużnego stali gatunku C45 z zastosowaniem emulsji E3 oraz jej modyfikacji nanocząstkami Bi₂O₃ i Bi₂S₃. Wszystkie otrzymane wartości można uznać za zadowalające pod względem stabilności procesu skrawania oraz jakości obróbki.

Tabela 27. Trwałość ostrzy (T) w minutach podczas toczenia wzdłużnego stali gatunku C45 ze stosowaniem badanych emulsji E3, E3 + Bi₂O₃ i E3 + Bi₂S₃.

Oznaczenie cieczy	Trwałość ostrza T [min]	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
E3	24,5	28,9	6,76
	30,3		
	23,0		
	38,6		
	22,3		
E3 + Bi ₂ O ₃	34,8	21,5	1,33
	19,5		
	22,2		
	21,9		
	22,3		
E3 + Bi ₂ S ₃	44,3	51	6,48
	58,1		
	46,8		
	54,6		

Średnie trwałości ostrzy mieściły się w zakresie od 21,5 min do 51,0 min. Największą trwałość narzędzia uzyskano przy zastosowaniu emulsji E3 + Bi₂S₃, dla której średnia wartość wyniosła 51,0 min. Stanowi to wzrost o około 43% w porównaniu z emulsją bazową E3 pozbawioną dodatku nanocząstek. Tak znaczący wzrost wskazuje na bardzo korzystny wpływ nanocząstek Bi₂S₃ na warunki smarowania, zmniejszenie tarcia oraz ograniczenie intensywności zużycia ostrza. Emulsja E3 + Bi₂O₃ osiągnęła najniższą średnią trwałość ostrza wynoszącą 21,5 min, cechując się jednocześnie najmniejszym odchyleniem standardowym (1,33), co świadczy o stabilności procesu, choć przy niższej skuteczności smarowania. Z kolei emulsja bazowa E3 wykazała dużą zmienność wyników (odchylenie standardowe 6,76) przy średniej trwałości 28,9 min.

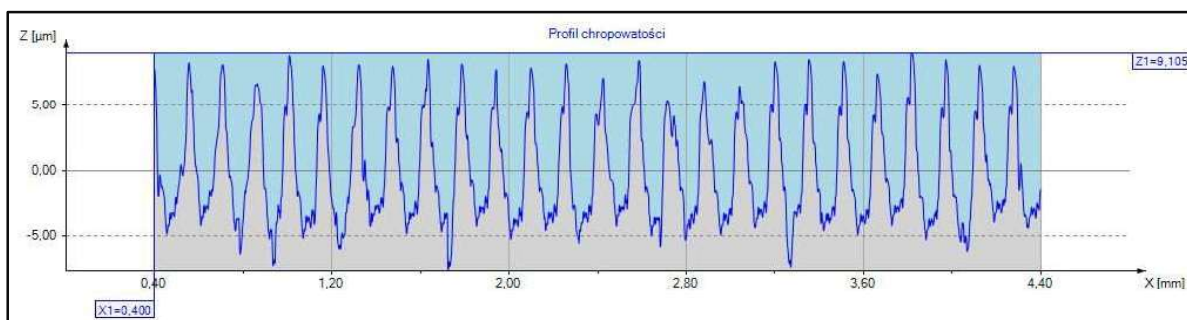
Po zakończeniu obróbki, przy zużyciu ostrza V_B powyżej 0,06 mm, przeprowadzono pomiary chropowatości powierzchni obrabianej. Wyniki zestawiono w tabeli 28.

Tabela 28. Wartości średnie parametrów chropowatości po toczeniu wzdłużnym stali gatunku C45 przy zużyciu ostrza V_B powyżej 0,06 mm.

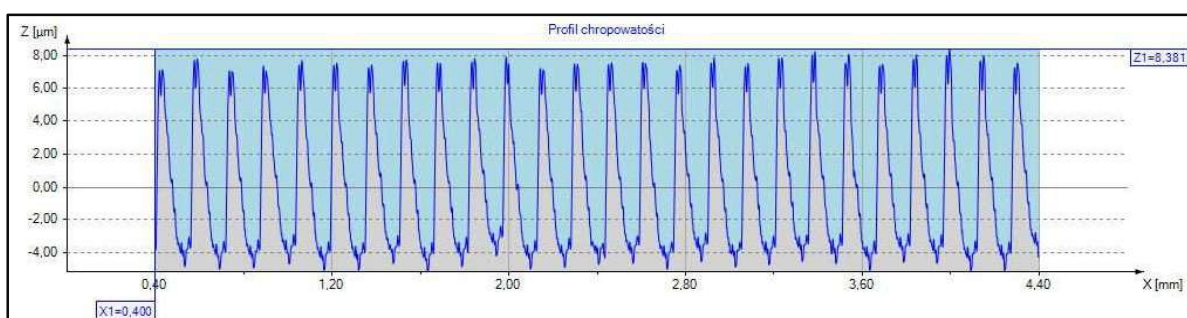
Oznaczenie cieczy	Liczność próby	Ra [μm]	Odchylenie standardowe	Rt [μm]	Odchylenie standardowe
E3	48	2,71	0,72	13,77	2,20
E3 + Bi ₂ O ₃	108	3,9	0,81	15,03	2,42
E3 + Bi ₂ S ₃	64	2,40	0,66	12,45	2,66

Przykładowy profil chropowatości po toczeniu wzdłużnym stali gatunku C45 przy zużyciu ostrza VB powyżej 0,06 mm przedstawiono na rys. 91.

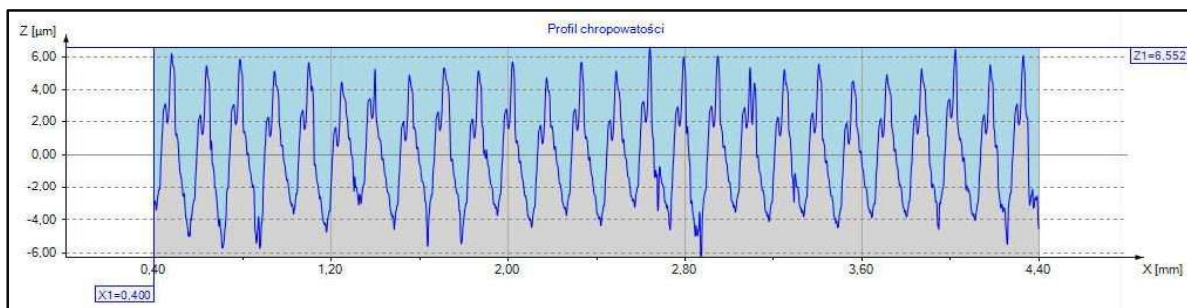
a)



b)



c)



Rys. 91. Przykładowe profile chropowatości po toczeniu wzdłużnym stali gatunku C45 przy zużyciu ostrza VB powyżej 0,06 mm dla badanej emulsji: a) E3, b) E3 + Bi₂O₃ i c) E3 + Bi₂S₃.

Analiza parametrów Ra i Rt wykazała, że najniższą chropowatość powierzchni uzyskano przy zastosowaniu emulsji E3 + Bi₂S₃, dla której parametry wyniosły odpowiednio Ra = 2,40 μm oraz Rt = 12,45 μm. Oznacza to najbardziej korzystne warunki skrawania spośród trzech badanych cieczy. Najwyższą chropowatość powierzchni odnotowano natomiast dla emulsji E3 + Bi₂O₃ (Ra = 3,90 μm, Rt = 15,03 μm).

13.4. Podsumowanie badań przedwdrożeńowych nanopłynów podczas toczenia wzdłużnego

Przeprowadzone badania toczenia wzdłużnego stali C45 jednoznacznie potwierdziły istotny wpływ składu cieczy obróbkowych na trwałość ostrza oraz jakość warstwy wierzchniej. We wszystkich trzech grupach emulsji bazowych (E1, E2, E3) konsekwentnie najlepsze rezultaty uzyskiwały ciecze modyfikowane nanocząstkami siarczku bizmutu(III) (Bi_2S_3), co odzwierciedla zarówno wzrost średniej trwałości narzędzia (od ok. 23% do 43% względem emulsji bazowych), jak i zauważalne obniżenie chropowatości powierzchni R_a i R_t . Na tle pozostałych układów szczególnie wyróżnia się emulsja E3, oparta na bazie syntetycznej. Wykazuje ona wyraźnie wyższe właściwości skrawne w porównaniu zarówno z emulsją mineralną E1, jak i półsyntetyczną E2, co potwierdzają uzyskane wartości trwałości ostrzy w całym zakresie testów. Jej efektywność dodatkowo wzrasta po modyfikacji nanocząstkami Bi_2S_3 , czyniąc z niej najbardziej wydajny układ smarowo–chłodzący spośród analizowanych formułacji. Należy jednak zaznaczyć, że wyższym parametrom obróbkowym towarzyszy również podwyższony koszt eksploatacyjny, wynikający ze specyfiki komponentów syntetycznych zastosowanych w emulsji E3.

Mechanizmy osiągniętych efektów można przypisać synergii zjawisk tribologicznych, gdzie nanostruktury Bi_2S_3 sprzyjają tworzeniu stabilnej, nisko tarciowo warstwy smarnej na styku ostrze–wiór, ograniczają adhezję i narost krawędziowy, wypełniają mikronierówności, a tym samym stabilizują proces skrawania i redukują drgania. Dodatkowo poprawione odprowadzanie ciepła w strefie skrawania ogranicza lokalne przegrzewanie i plastyczne odkształcenia powierzchni, co przekłada się na mniejsze wartości R_a i R_t oraz bardziej jednorodną teksturę warstwy wierzchniej. W przypadku emulsji efekt tych mechanizmów jest dodatkowo wzmacniany przez chłodzenie fazą wodną, co usprawnia odbiór ciepła, ogranicza degradację warstwy i stabilizuje reologię układu w czasie. W konsekwencji niższa temperatura w strefie skrawania pozwala utrzymać stabilniejszą warstwę smarną, która zmniejsza tarcie. Mniejsze tarcie przekłada się na wolniejsze zużycie narzędzia oraz gładszą, lepszą jakościowo powierzchnię po obróbce. W przeciwieństwie do tego, dodatki w postaci nanocząstek tlenku bizmutu(III) (Bi_2O_3) nie wykazały porównywalnej skuteczności. W części przypadków chropowatość była zbliżona do bazy, a trwałość narzędzia nie ulegała poprawie.

Ponadto w każdym przypadku procesu obserwowano wióry o charakterze luźnym zgodnie z PN-ISO 3685, co potwierdza poprawnie dobrane parametry skrawania i stabilne warunki obróbki.

Podsumowując za najbardziej efektywną należy uznać emulsję E3 z dodatkiem Bi_2S_3 , która zapewniła najwyższą trwałość ostrza (51,0 min) oraz najniższą chropowatość ($R_a = 2,40 \mu\text{m}$; $R_t = 12,45 \mu\text{m}$), a więc najlepszy kompromis między trwałością narzędzia, jakością powierzchni i stabilnością przebiegu skrawania. Całość analizy została przeprowadzona w sposób metodycznie spójny i efektywny, gdzie porównania wykonano na wspólnym materiale i jednolitym kryterium zużycia ($VB > 0,06 \text{ mm}$), uwzględniono kluczowe wskaźniki jakości procesu (trwałość, chropowatość, kształt wióra), a uzyskane zależności okazały się konsekwentne dla wszystkich trzech rodzajów emulsji, co zwiększa wiarygodność wniosków i ich przydatność w praktyce przemysłowej. Jednocześnie uzyskane rezultaty potwierdzają możliwość przewidywalnego wdrożenia rekomendowanych rozwiązań na skalę przemysłową. Z praktycznego punktu widzenia oznacza to, że wdrożenie emulsji z nanostrukturami Bi_2S_3 w operacjach o wysokim obciążeniu jednostkowym i długotrwałym kontakcie tribologicznym (typowych dla obróbki skrawaniem) jest uzasadnione technologicznie i opłacalne operacyjnie, gdyż prowadzi do realnej poprawy trwałości narzędzi, jakości powierzchni i stabilności procesu.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Badania nad zastosowaniem nanotechnologii w procesach obróbki skrawaniem, z wykorzystaniem cieczy obróbkowych, należą obecnie do najbardziej dynamicznie rozwijających się obszarów współczesnej tribologii oraz nauk inżynierskich. Wprowadzanie nanomateriałów do mediów smarnych otwiera nowe możliwości kształtowania ich właściwości fizykochemicznych i tribologicznych, co odpowiada na aktualne trendy gospodarcze ukierunkowane na wzrost konkurencyjności i produktywności.

Z tego względu w niniejszej pracy podjęto badania nad cieczami chłodząco-smarującymi (CCS) zawierającymi nanostruktury (Ag, Bi₂O₃, Bi₂S₃, CuO, TiO₂ oraz WS₂) jako kluczowy składnik modyfikujący ich właściwości. Opracowano metodę otrzymywania stabilnego układu „płyn obróbkowy – nanocząstki”. Sposób formowania nanopłynów, zwłaszcza na bazie wodorocieńczyalnych CCS z wykorzystaniem stabilizacji sterycznej, stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego.

Szczegółowa charakterystyka fizykochemiczna oraz badania stabilności otrzymanych nanopłynów pozwoliły na wyznaczenie optymalnego stężenia dodatku nanomateriałów, określonego na poziomie 0,05%, które zapewniało najkorzystniejsze właściwości użytkowe tego typu układów. W tym celu przeprowadzono pomiary parametrów takich jak: gęstość, lepkość kinematyczna, napięcie powierzchniowe, pH oraz przewodność elektryczna.

Badania dyfrakcyjne przeprowadzone metodą XRD pozwoliły na identyfikację analizowanych nanomateriałów oraz określenie ich struktur krystalicznych. Wykazały one, że wielkości krystalitów dla wszystkich badanych nanostruktur mieszczą się w przybliżeniu w następujących zakresach: Ag ~43 nm, Bi₂O₃ ~63 nm, Bi₂S₃ ~75 nm, CuO ~32 nm, TiO₂ ~28 nm oraz WS₂ ~34 nm.

Równolegle wykonane badania morfologii nanostruktur metodą SEM ujawniły zróżnicowane kształty cząstek oraz wyraźną tendencję do aglomeracji, szczególnie w przypadkach nanomateriałów Bi₂S₃, CuO i WS₂. Na podstawie obserwacji mikroskopowych oszacowano przybliżone wielkości widocznych struktur jako: Ag ~41 nm, Bi₂O₃ ~68 nm, Bi₂S₃ ~85 nm, CuO ~62 nm, TiO₂ ~25 nm oraz WS₂ ~108 nm.

Zaobserwowane różnice między rozmiarami wyznaczonymi metodami XRD i SEM wynikają z odmienności obu technik. XRD określa wielkość krystalitów, czyli uporządkowanych domen krystalicznych w obrębie pojedynczej cząstki, które często są mniejsze niż cała cząstka lub jej agregat. SEM natomiast obrazuje morfologię rzeczywistych

obiektów, obejmując cząstki pojedyncze, ale także ich aglomeraty, których wymiary mogą być znacząco większe niż rozmiary krystalitów wyznaczonych z dyfrakcji. Odnotowana skłonność do aglomeracji (szczególnie dla Bi_2S_3 , CuO i WS_2) w pełni tłumaczy większe wartości rozmiarów otrzymane w SEM i potwierdza, że oba zestawy danych są wzajemnie zgodne i metodycznie komplementarne.

Dodatkowo analiza składu chemicznego metodą FTIR potwierdziła wysoką jakość i czystość badanych nanocząstek. W uzyskanych widmach nie stwierdzono obecności zanieczyszczeń ani śladowych ilości substancji obcych, co pozostaje zgodne ze specyfikacjami producenta [94,100,106,111,117,123].

Kolejna część pracy obejmuje analizę odporności na zużycie oraz współczynników tarcia badanych skojarzeń materiałowych w ruchu ślizgowym. Podjęto w niej istotny problem określenia wpływu oddziaływań tribochemicznych i tribomechanicznych dodatków w postaci nanomateriałów na proces tworzenia przeciwzużyciowych warstw wierzchnich oraz na ich właściwości tribologiczne.

W ramach tej części badań przeprowadzono modelowe testy tribologiczne w dwóch skalach pomiarowych: mikro- i makroskali. Badania w mikroskali wykonano z wykorzystaniem nanotribotestera NTR³ pracującego w skojarzeniu kula–tarcza, natomiast dla celów porównawczych w makroskali zastosowano aparat T-11, również pracujący w identycznym układzie kula–tarcza. Wyniki testów wskazują, że obciążenie ma zasadniczy wpływ na intensywność zużycia powierzchni stalowej pary trącej, stanowiąc jeden z kluczowych czynników decydujących o przebiegu procesów tribologicznych. Otrzymane rezultaty dowodzą również, że dla wszystkich analizowanych nanomateriałów uzyskano niższe wartości współczynnika tarcia w porównaniu z układem odniesienia, tj. chłodziwem chłodząco–smarującym bez dodatku nanocząstek. Najniższy średni współczynnik tarcia odnotowano dla układu smarowanego chłodziwem zawierającym nanocząstki Bi_2S_3 , co potwierdza wysoką skuteczność tego dodatku w redukowaniu tarcia w stalowych węzłach tribologicznych.

Ponadto w makroskali zastosowano również inne metody badań, obejmujące różne rodzaje skojarzeń par trących. Umożliwiły one ocenę potencjalnego zachowania się systemu tribologicznego w warunkach eksploatacyjnych, szczególnie istotnych dla tak specyficznego układu, jakim jest proces obróbki skrawaniem. W tym celu wykorzystano urządzenie T-02 typu czterokulowiec, pracujące w skojarzeniu kula–kula, oraz tribotester XCT działający w konfiguracji rolka–klocek. Wyniki uzyskane z tych badań wykazały, że przebieg procesów zużywania i zacierania zależy przede wszystkim od materiału elementów trących, lepkości

i aktywności chemicznej zastosowanego środka smarnego, a także od temperatury styku, chropowatości i twardości warstwy wierzchniej oraz prędkości poślizgu i obciążenia.

Po przeprowadzeniu testów tarcowych elementy stalowe poddano analizie topografii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii konfokalnej, optycznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z mikroanalizatorem EDS. Obserwacje ujawniły obecność śladów wytarcia oraz zaadsorbowanych na powierzchni atomów pierwiastków pochodzących z zastosowanych nanocząstek. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że na powierzchni elementów trących powstała warstwa przeciwzużyciowa, a produkty rozkładu dodatków modyfikowały strukturę warstwy wierzchniej, ograniczając intensywność zużycia. Wyniki te stanowią bezpośrednie potwierdzenie skutecznego działania nanomateriałów, przyczyniającego się do redukcji tarcia oraz zwiększenia odporności na zużycie par trących – efekt obserwowany dla wszystkich analizowanych typów nanocząstek. Najkorzystniejsze rezultaty, zarówno w mikro-, jak i makroskali oraz we wszystkich badanych konfiguracjach ślizgowych, uzyskano podczas smarowania układem CCS z dodatkiem nanostruktur bizmutu, w szczególności nanocząstek Bi_2S_3 . Pomimo że oleje nieemulgujące, zwłaszcza HFN, cechują się większą stabilnością w stanie bazowym, to emulsje z dodatkiem nanocząstek – dzięki synergii silnej warstwy ochronnej i intensywnego chłodzenia fazą wodną – wykazały znacznie lepszą efektywność tribologiczną w testach przeprowadzonych na aparacie XCT, prowadzonych w warunkach tarcia symulujących proces obróbki skrawaniem metali.

W kolejnym etapie badań, uwzględniając uzyskane wyniki dotyczące nanocząstek o najbardziej korzystnych właściwościach AW (*anti-wear*) oraz EP (*extreme pressure*), tj. nanostruktur bizmutu (Bi_2S_3 i Bi_2O_3), przeprowadzono testy przedwdrożeniowe w rzeczywistych warunkach obróbki skrawaniem. Badania realizowano podczas toczenia wzdłużnego stali na tokarce TUR 50, wykorzystując wodorozcieńczalne cieczy chłodząco-smarujące na bazie oleju mineralnego, półsyntetycznego i syntetycznego.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że dodatek nanostruktur Bi_2S_3 znacząco poprawia właściwości przeciwzużyciowe, przyczyniając się do istotnego wydłużenia trwałości narzędzi skrawających, co stanowiło jeden z głównych celów niniejszej pracy. Zastosowana CCS wykazała efektywne działanie smarne i chłodzące, w pełni realizując swoją funkcję eksploatacyjną.

Otrzymane rezultaty potwierdziły również postawioną tezę badawczą, zgodnie z którą *istnieje możliwość zmniejszenia zużycia w systemie tribomechanicznym, poprzez włączenie nanocząstek oraz wzmocnienie ich działania za pomocą odpowiednio dobranej cieczy chłodząco-smarującej.*

Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Zarówno analizy fizykochemiczne, jak i badania stabilności nanopłynów pozwoliły określić optymalne stężenie nanocząstek wynoszące 0,05% (obj.), które zapewnia stabilność układu oraz odpowiada maksimum lepkości względnej i minimum napięcia powierzchniowego cieczy.
2. Stabilne nanopłyny na bazie olejów nieemulgujących z wodą można otrzymać dzięki sonikacji w przypadku zastosowania baz olejowych o lepkości kinematycznej (w 40 °C) powyżej 12 mm²/s.
3. W nanopłynach przygotowanych na bazie wodorozcieńczalnych cieczy chłodząco-smarujących (CCS) bardzo dobrą stabilność uzyskano dzięki stabilizacji sterycznej z użyciem heksylodekanolu, a następnie sonikacji. Opracowana metoda stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego.
4. Zarówno w mikro-, jak i makroskali, dodatek nanocząstek prowadził do zmniejszenia wartości współczynnika tarcia, szczególnie w przypadku olejów z dodatkiem nanostruktur Bi₂S₃, dla których uzyskano poprawę o ponad 44% względem czystego oleju SN oraz ponad 36% względem oleju HFN.
5. Zastosowanie CCS z dodatkiem nanocząstek spowodowało zmniejszenie zużycia objętościowego kul w testach mikro- i makroskalowych. Najmniejsze zużycie odnotowano przy oleju SN + Bi₂S₃, uzyskując redukcję zużycia o 93% w mikroskali oraz 72% w makroskali względem czystego oleju SN.
6. Odnotowano również zmniejszenie zużycia objętościowego dysków, gdzie najlepsze wyniki w mikroskali uzyskano dla oleju HFN + Bi₂S₃ (redukcja o 98%), a w makroskali dla oleju SN + Bi₂S₃ (redukcja o 83%) względem czystego oleju SN.
7. Wyniki testów na aparacie XCT oraz typu czterokulowiec potwierdziły znaczący wpływ nanomateriałów bizmutu na poprawę właściwości AW (anti-wear) i EP (extreme pressure) w porównaniu z innymi badanymi nanomateriałami.
8. Dodatek nanomateriałów Bi₂S₃ znacząco poprawił właściwości chłodzące CCS podczas testów XCT – temperatura nie przekroczyła 35 °C, co przełożyło się na najmniejsze ślady wytarcia klocków. Dla CCS bez nanocząstek temperatura dochodziła do ok. 68 °C.
9. Najlepsze rezultaty pod względem trwałości ostrzy narzędzi skrawających uzyskano przy zastosowaniu cieczy chłodząco-smarującej wzbogaconej nanostrukturami Bi₂S₃. Szczególnie korzystne wyniki odnotowano dla syntetycznej cieczy E3 + Bi₂S₃, dla

której średnia trwałość ostrza wyniosła 51,0 min, co oznacza 43% poprawy w stosunku do konwencjonalnej cieczy E3 pozbawionej dodatku nanocząstek. Wynik ten w pełni potwierdza założony cel pracy dotyczący zwiększenia trwałości narzędzi poprzez zastosowanie dodatków nanomateriałowych.

10. Zastosowane CCS z dodatkiem Bi_2S_3 zapewniły stabilną pracę systemu tribologicznego, a także przyczyniły się do zmniejszenia tarcia i zużycia elementów trących, spełniając zamierzoną funkcję eksploatacyjną.
11. Pozytywne wyniki testów – zarówno tribologicznych, jak i toczenia wzdłużnego – pozwoliły wytypować najlepszy płyn obróbkowy: syntetyczny K3 + Bi_2S_3 . Umożliwiło to jego wdrożenie u użytkownika podczas operacji szlifowania stali, co zostało udokumentowane w dołączonym raporcie.

Tematyka pracy ma charakter rozwojowy, a uzyskane wyniki badań wskazują na zasadność kontynuowania prac w tym obszarze. W związku z tym przewidywane są następujące kierunki dalszych badań:

- opracowanie nowych kompozycji olejowych środków smarnych z wykorzystaniem innych typów nanomateriałów;
- modyfikacja nanocząstek pod względem ich wielkości, kształtu lub zastosowanie hybrydowych układów zawierających dwie lub trzy różne grupy nanomateriałów w jednym nanopłynie;
- zastosowanie dodatkowych aparatów tribologicznych obejmujących inne konfiguracje skojarzeń par trących oraz wykorzystanie maszyn sterowanych numerycznie (CNC), umożliwiających realizację wielu operacji jednocześnie, takich jak wiercenie, gwintowanie czy frezowanie;
- określenie oddziaływań cieczy chłodząco-smarującej zawierającej nanocząstki z narzędziami wykonanymi z różnych materiałów;
- analiza procesów obróbki różnych gatunkowo materiałów, zarówno narzędziowych, jak i obrabianych przedmiotów (np. żeliwo, aluminium, metale nieżelazne i ich stopy – brąz, mosiądz – a także materiały specjalne, w tym stopy lotnicze typu Inconel®).

Realizacja powyższych działań wpisuje się w cele ekonomiczne i ekologiczne współczesnej inżynierii, ukierunkowane na ograniczenie zużycia energii oraz materiałów konstrukcyjnych i eksploatacyjnych.

LITERATURA

- [1] S. Chinchani, S.K. Choudhury, Hard turning using HiPIMS-coated carbide tools: Wear behavior under dry and minimum quantity lubrication (MQL), *Measurement* 55 (2014) 536–548.
- [2] R.W. Maruda, Wybrane aspekty procesu skrawania i kształtowania technologicznej warstwy wierzchniej po toczeniu wykończeniowym w warunkach chłodzenia MQCL, Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra (2017).
- [3] A.S. Kumar, S. Deb, S. Paul, Tribological characteristics and micromilling performance of nanoparticle enhanced water based cutting fluids in minimum quantity lubrication, *J. Manuf. Process.* 56 (2020) 766–776.
- [4] C.K. Gan, P.J. Liew, K.Y. Leong, J. Yan, Biodegradable cutting fluids for sustainable manufacturing: a review of machining mechanisms and performance, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 131 (2024) 955–975.
- [5] G. Cheraghian, Nanoparticles in drilling fluid: A review of the state-of-the-art, *J. Mater. Res. Technol.* 13 (2021) 737–753.
- [6] A. Sharma, R. Singh, R. Singari, Dr.S. Bhandarkar, Influence of nanoparticles in different types of cutting fluids: A literature review (2022) 237–252.
- [7] N.R. Dhar, M. Kamruzzaman, M. Ahmed, Effect of minimum quantity lubrication (MQL) on tool wear and surface roughness in turning AISI-4340 steel, *J. Mater. Process. Technol.* 172 (2006) 299–304.
- [8] W. Grzesik, Podstawy skrawania materiałów konstrukcyjnych, wydanie 3, Wydawnictwo WNT, Warszawa (2021).
- [9] V. Muralidhar, C. Kiran, A review on testing methods of metalworking fluids for environmental health, *Mater. Today Proc.* 26 (2020).
- [10] I.E. Uflyand, V.A. Zhinzilo, V.E. Burlakova, Metal-containing nanomaterials as lubricant additives: State-of-the-art and future development, *Friction* 7 (2019) 93–116.
- [11] U.M.R. Paturi, Y.R. Maddu, R.R. Maruri, S.K.R. Narala, Measurement and analysis of surface roughness in WS₂ solid lubricant assisted minimum quantity lubrication (MQL) turning of Inconel 718, *Procedia CIRP* 40 (2016) 138–143.
- [12] H.M. Hdz-García, M.I. Pech-Canul, R. Muñoz-Arroyo, A.I. Mtz-Enriquez, J.L. Acevedo-Dávila, M.J. Castro-Román, F.A. Reyes-Valdés, 304 stainless steel brazing incorporating tungsten nanoparticles, *J. Mater. Process. Technol.* 215 (2015) 1–5.
- [13] P. Vamsi Krishna, D. Nageswara Rao, Performance evaluation of solid lubricants in terms of machining parameters in turning, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 48 (2008) 1131–1137.
- [14] Z. Zamri, A.S. Abdul Sani, R. Abd Aziz, A.M. Sabri, N. Talib, The Tribological performance of nano-activated carbon as solid additives in modified calophyllum inophyllum based-metalworking fluid, *Intell. Manuf. Mechatron.*, Springer Nature Singapore (2024) 375–384.
- [15] N. Talib, A.M. Sabri, N.A. Jamaluddin, M.H.A. Suhimi, A.S.A. Sani, Effect of vegetable-based nanofluid enriched with nanoparticles as metalworking fluids during orthogonal cutting process, *Proc. 3rd Malays. Int. Tribol. Conf.*, Springer Singapore (2022) 90–93.
- [16] E. Brinksmeier, D. Meyer, A.G. Huesmann-Cordes, C. Herrmann, Metalworking fluids—Mechanisms and performance, *CIRP Ann.* 64 (2015) 605–628.
- [17] W. Yu, D. France, D. Smith, D. Singh, E. Timofeeva, J. Routbort, Heat transfer to a silicon carbide/water nanofluid, *Int. J. Heat Mass Transf.* 52 (2009) 3606–3612.

- [18] K. Nadolny, Innowacyjne metody chłodzenia i smarowania w procesach szlifowania walcowych powierzchni wewnętrznych, Monografia Wydziału Mechanicznego nr 353, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin (2019).
- [19] K. Zadafiya, P. Shah, A. Shokrani, N. Khanna, Recent advancements in nano-lubrication strategies for machining processes considering their health and environmental impacts, *J. Manuf. Process.* 68 (2021) 481–511.
- [20] S. Płaza, L. Margielewski, G. Celichowski, Wstęp do tribologii i tribochemia, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź (2005).
- [21] M. Hebda, A. Wachal, Tribologia, WNT, Warszawa (1981).
- [22] Szczerek M., Wiśniewski M., Tribologia i tribotechnika, SIMP-PTT-ITeE, Radom (2000).
- [23] N.K. Myshkin, M.J. Petrokovet, S.A. Chizik, Simulation of real contact in tribology, *New Dir. Tribol. First World Tribol. Congr. Lond.* (1997) 329–337.
- [24] W. Ostwald, *Handbuch d. allg. Chemie*, I, 70, Leipzig (1919).
- [25] G. Heinicke, *Tribochemistry*, Akademie-Verlag, Berlin (1984).
- [26] S. Płaza, *Fizykochemia procesów tarcia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź (1997).
- [27] W. Stanek, Tribokorozja jako efekt działania pary trącej w medium płynu synowialnego na przykładzie implantu – endoprotezy stawu biodrowego, *Ochr. przed korozją* 12 (2021) 387–395.
- [28] S. Marzec, S. Pytko, Tribologia procesów skrawania metali. Nowe ciecze chłodząco-smarujące, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Kraków (1999).
- [29] A. Laber, Studium wykorzystania dodatków eksploatacyjnych do olejów smarowych w systemach tribologicznych, Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra (2012).
- [30] L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska - Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, International OCSCO World Press, Gliwice (2011).
- [31] J.R. Dąbrowski, A. Firkowski, M. Gierzyńska-Dolna, *Ciecze obróbkowe do skrawania metali*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (1988).
- [32] B. Dul-Korzyńska, *Obróbka skrawaniem i narzędzia*, 2nd ed., Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (2009).
- [33] A. Podniało, *Paliwa oleje i smary w ekologicznej eksploatacji*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa (2002).
- [34] J. Byers, Selecting the “perfect” metalworking fluid, *Tribol. Lubr. Technol.* 62 (2006) 32–37.
- [35] T. Mang, C. Freiler, D. Hörner, Metalworking fluids, *Lubr.* (2017) 491–638.
- [36] A. Cambiella, J. Benito, C. Pazos, J. Coca Prados, M. Ratoí, H.A. Spikes, The effect of emulsifier concentration on the lubricating properties of oil-in-water emulsions, *Tribol. Lett.* 22 (2006) 53–65.
- [37] A. Cambiella, J.M. Benito, C. Pazos, J. Coca, A. Hernández, J.E. Fernández, Formulation of emulsifiable cutting fluids and extreme pressure behaviour, *J. Mater. Process. Technol.* 184 (2007) 139–145.
- [38] Á. Cambiella, J. Benito, C. Pazos, J. Coca Prados, Interfacial properties of oil-in-water emulsions designed to be used as metalworking fluids, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 305 (2007) 112–119.
- [39] D. Ruggeri, MWF Formulation, *Metalwork. Fluid Mag.* (2014).
- [40] J. Benito, A. Cambiella, A. Lobo, G. Gutierrez, J. Coca Prados, C. Pazos, Formulation, characterization and treatment of metalworking oil-in-water emulsions, *Clean Technol. Environ. Policy* 12 (2010) 31–41.
- [41] *Przemysłowe środki smarne*, Total, Warszawa 2003, Total, Warszawa (2003).

- [42] Cz. Kajdas, Additives for metalworking lubricants – Review, *Tech. Akad. Essl.* (1989) 385.
- [43] D. Weidel, Entsorgung von verbrauchten Kühlschmierstoffen, *Tribol. Schmirungstechnik* 3 (1998) 18–25.
- [44] M.W. Sulek, Wodne roztwory surfaktantów w inżynierii materiałowej systemów tribologicznych, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologi Eksploatacji – PIB, Radom (2009).
- [45] F. Rabiei, A. Rahimi, M. Hadad, A. Saberi, Experimental evaluation of coolant-lubricant properties of nanofluids in ultrasonic assistant MQL grinding, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 93 (2017).
- [46] B. Ravuri, B. Goriparthi, R. Srikant, A. Venu Gopal, Performance evaluation of grinding wheels impregnated with graphene nanoplatelets, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 85 (2015).
- [47] Y.B. Zhang, C. Li, J. Dongzhou, D. Zhang, X. Zhang, Experimental evaluation of MoS₂ nanoparticles in jet MQL grinding with different types of vegetable oil as base oil, *J. Clean. Prod.* 87 (2015) 930–940.
- [48] G.I.P. Perera, T.S. Wegala, Improving the novel white coconut oil-based metalworking fluid using nano particles for minimum surface roughness and tool tip temperature, *Clean. Mater.* 11 (2024) 100227.
- [49] N. Talib, N.A. Jamaluddin, T. Sheng, L. Woon Kiow, H. Abdullah, S. Ahmad, A. Saleh, Tribological study of activated carbon nanoparticle in nonedible nanofluid for machining application, *Evergreen* 8 (2021) 454–460.
- [50] G. Lövestam, H. Rauscher, G. Roebben, B.S. Klüttgen, N. Gibson, J.P. Putaud, H. Stamm, Considerations on a definition of nanomaterial for regulatory purposes, *JCR Ref. Rep. Luxemb.* (2010).
- [51] Zalecenie Komisji z dnia 18 października 2011 r. dotyczące definicji nanomateriału, (2011).
- [52] W. Krasodomski, A. Rembiesa-Śmiszek, A. Skibińska, Nanocząstki w środkach smarowych, *Nafta-Gaz* (2003) 3220–3226.
- [53] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1907/2006 dotyczące bezpiecznego stosowania chemikaliów, przez ich rejestrację i ocenę, oraz w niektórych przypadkach udzielanie zezwoleń i ograniczenia handlu i stosowania niektórych chemikaliów (2006).
- [54] Rozporządzenie 1272/2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (2008).
- [55] Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/1881 z dnia 3 grudnia 2018 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) w odniesieniu do załączników I, III, VI, VII, VIII, IX, X, XI i XII w celu uwzględnienia nanopostaci substancji (2018).
- [56] A. Kopia, Wybrane techniki wytwarzania nanomateriałów, Wydawnictwa AGH, Kraków (2021).
- [57] K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2015).
- [58] M. Jurczyk, J. Jakubowski, Nanomateriały ceramiczne, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań (2004).
- [59] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, Nanotechnologie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2012).
- [60] S. Romanowski, Size effects in metallic cluster and thin films – some important applications of the analytical cluster and film models, *Pol. J Chem* (1993) 1709–1731.

- [61] W. Stanek, Badania sedymentacyjne zawiesin nano-ZnS wytrąconych na nośnikach nieorganicznych, *Ochr. przed korozją* 1 (2021) 8–15.
- [62] Z.B. Wang, N.R. Tao, S. Li, W. Wang, G. Liu, J. Lu, K. Lu, Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel, *Mater. Sci. Eng. A* 352 (2003) 144–149.
- [63] A.P. Reverberi, D.M. D’Addona, A.A.G. Bruzzzone, R. Teti, B. Fabiano, Nanotechnology in machining processes: recent advances, *Procedia CIRP* 79 (2019) 3–8.
- [64] A.K. Bambam, A. Dhanola, K.K. Gajrani, A critical review on halogen-free ionic liquids as potential metalworking fluid additives, *J. Mol. Liq.* 380 (2023) 121727.
- [65] L.H. Young, Y.H. Lin, T.H. Lin, P.J. Tsai, Y.F. Wang, S.M. Hung, C.J. Tsai, C.W. Chen, Field application of a newly developed personal nanoparticle sampler to selected metalworking operations, *Aerosol Air Qual. Res.* 13 (2013) 849–861.
- [66] W. Wang, H. Lin, M. Zhou, H. Xie, B. Dai, S. Han, Formulation, characterization, mechanism, and application of vegetable oil-based nano-cutting fluids, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 136 (2025) 909–923.
- [67] M. Udo, A.A. Noiki, O.O. Yusuf, M.E. Emetere, S.A. Afolalu, S.O. Ongbali, Nanofluid: A sustainable alternative coolant for metalworking and machining operations, *Adv. Manuf. Biol. Pet. Nanotechnol. Process. Appl. Tools Des. Oper. Cost Manag. Environ. Remediat.*, Springer International Publishing, Cham (2022) 75–84.
- [68] B. Zhmud, B. Pasalskiy, Nanomaterials in lubricants: An industrial perspective on current research, *Lubricants* 1 (2013) 95–101.
- [69] R. Robinson Gnanadurai, S. Mesfin, Investigations on the effect of silver nanoparticles on performance of coconut oil based cutting fluid in minimal fluid application, *Adv. Mech. Eng.* 14 (2022) 16878140211070445.
- [70] A. Sabri, N. Talib, N. Saad, A.S. A. Sani, D. Kunar, S. Ahmad, H. Abdullah, L. Woon Kiow, A. Salleh, Physical properties of new formulation of hybrid nanofluid-based minimum quantity lubrication (MQL) from modified jatropha oil as metalworking fluid, *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.* 101 (2023) 1–10.
- [71] A.M. Sabri, N. Talib, A.S.A. Sani, H. Abdullah, K. Kamdani, Tribological study of modified palm oil-with single and hybrid nanofluids for metalworking fluid, *Proc. 9th Int. Conf. Exhib. Sustain. Energy Adv. Mater.*, Springer Nature Singapore, Singapore, (2024) 533–539.
- [72] W. Stanek, T. Hładki, J. Kowalczyk, M. Madej, R. Badura-Stanecka, A. Kisiełowska, I. Piwoński, M. Cichomski, Impact of tungsten sulfide nanostructures added to metalworking fluids on tribological properties of steel surface layer, *Tribologia* 311 (2025) 47–58.
- [73] Y.B. Zhang, C. Li, J. Dongzhou, D. Zhang, X. Zhang, Experimental evaluation of the lubrication performance of MoS₂/CNT nanofluid for minimal quantity lubrication in NI-based alloy grinding, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 99 (2015).
- [74] U. Schwarz, S. Komura, S. Safran, Deformation and tribology of multi-walled hollow nanoparticles, *EPL Europhys. Lett.* 50 (2000).
- [75] L.M. Barczak, A.D.L. Batako, M.N. Morgan, A study of plane surface grinding under minimum quantity lubrication (MQL) conditions, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 50 (2010) 977–985.
- [76] J.V. Abellán-Nebot, O. Andreu-Sánchez, C. Fito-López, R. Mondragón, Nanofluid minimum quantity lubrication (NMQL): Overview of nanoparticle toxicity and safer-design guidelines, *Lubricants* 12 (2024).

- [77] M.A. Khan, M. Hussain, S.K. Lodhi, B. Zazoum, M. Asad, A. Afzal, Green metalworking fluids for sustainable machining operations and other sustainable systems: A review, *Metals* 12 (2022).
- [78] S.M. Alves, B.S. Barros, M.F. Trajano, K.S.B. Ribeiro, E. Moura, Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions, *Tribol. Int.* 65 (2013) 28–36.
- [79] J. Taha-Tijerina, L. Peña-Parás, A. Garcia, D. Maldonado, J. González, D. Molina, E. Palacios, P. Cantu, Antiwear and extreme pressure properties of nanofluids for industrial applications, *Tribol. Lubr. Technol.* (2014) 74–79.
- [80] M. Gulzar, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, M. Varman, N.W.M. Zulkifli, R.A. Mufti, R. Zahid, Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives, *J. Nanoparticle Res.* 18 (2016) 223.
- [81] A.R. Konicek, P.W. Jacobs, M.N. Webster, A.M. Schilowitz, Role of tribofilms in wear protection, *Tribol. Int.* 94 (2016) 14–19.
- [82] J. Padgurskas, R. Rukuiza, I. Prosyčevs, R. Kreivaitis, Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles, *Tribol. Int.* 60 (2013) 224–232.
- [83] N.W.M. Zulkifli, M.A. Kalam, H.H. Masjuki, R. Yunus, Experimental analysis of tribological properties of biolubricant with nanoparticle additive, *Proc. Eng.* 68 (2013) 152–157.
- [84] M. Asrul, N.W.M. Zulkifli, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, Tribological Properties and Lubricant Mechanism of Nanoparticle in Engine Oil, *Proc. Eng.* 68 (2013) 320–325.
- [85] B. Rahmati, A.A.D. Sarhan, M. Sayuti, Morphology of surface generated by end milling AL6061-T6 using molybdenum disulfide (MoS_2) nanolubrication in end milling machining, *J. Clean. Prod.* 66 (2014) 685–691.
- [86] B.A. Kheireddin, W. Lu, I.-C. Chen, M. Akbulut, Inorganic nanoparticle-based ionic liquid lubricants, *Wear* 303 (2013) 185–190.
- [87] X. Zhang, C. Li, Z. Zhou, B. Liu, Y. Zhang, M. Yang, T. Gao, M. Liu, N. Zhang, Z. Said, S. Sharma, H.M. Ali, Vegetable oil-based nanolubricants in machining: from physicochemical properties to application, *Chin. J. Mech. Eng.* 36 (2023) 76.
- [88] S.A. Lawal, I.A. Choudhury, Y. Nukman, Application of vegetable oil-based metalworking fluids in machining ferrous metals—A review, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 52 (2012) 1–12.
- [89] L. Zapór, M. Stępnik, J. Skowroń, K. Miranowicz-Dzierżawska, L. Marciniak, Nanomateriały w środkach smarowych. Szkodliwość, profilaktyka zagrożeń, CIOP-PIB, Warszawa (2019).
- [90] R.W. Maruda, K. Arkusz, N. Szczotkarz, S. Wojciechowski, P. Niesłony, G.M. Królczyk, Analysis of size and concentration of nanoparticles contained in cutting fluid during turning of 316L steel in minimum quantity lubrication conditions, *J. Manuf. Process.* 87 (2023) 106–122.
- [91] Z.A.A.A. Ali, A.M. Takhakh, M. Al-Waily, A review of use of nanoparticle additives in lubricants to improve its tribological properties, *Mater. Today Proc.* 52 (2022) 1442–1450.
- [92] J.S. Agapiou, Performance Evaluation of Cutting Fluids with Carbon Nano-Onions as Lubricant Additives, *Proc. Manuf.* 26 (2018) 1429–1440.
- [93] Karta charakterystyki dla nanocząstek srebra Sigma-Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/sds/aldrich/484059?userType=anonymous> (2025).
- [94] Certyfikat jakości dla nanocząstek srebra Sigma - Aldrich nr 484059 <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/search/484059?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=484059&type=product> (2021).

- [95] H. Langauer-Lewowicka, K. Pawlas, Silver nanoparticles – applications and the impact on health and the environment, *Environ. Med.* 18 (2015) 7–11.
- [96] P. Loganathan, S. Nesappan, G. Rajaram, Influence of Ag nanoparticles for the anti-wear and extreme pressure properties of the mineral oil based nano-cutting fluid, *Tribol. Ind.* 40 (2018) 440–447.
- [97] A. Das, R. Kumar, S. Goutam, S. Sagar, Sunlight irradiation induced synthesis of silver nanoparticles using glycolipid bio-surfactant and exploring the antibacterial activity, *J. Bioeng. Biomed. Sci.* 6 (2016) 208.
- [98] W. Wiśniewski, G. Nikczyński, F. Ścigalski, Stabilizowane nanocząstki srebra jako koinicjatory kompozycji fotoinicjującej polimeryzację akrylanów, *Chemik* 65 (2011) 261–266.
- [99] Karta Charakterystyki dla nanocząstek tlenku bizmutu (III) Sigma - Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/sds/aldrich/637017?userType=anonymous> (2023).
- [100] Certyfikat jakości dla nanocząstek tlenku bizmutu (III) Sigma - Aldrich nr 637017 <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/search/637017?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=637017&type=product> (2020).
- [101] P. Gonzalez-Rodriguez, K.J.H. van den Nieuwenhuijzen, W. Lette, D.J. Schipper, J.E. ten Elshof, Tribochemistry of bismuth and bismuth salts for solid lubrication, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 7601–7606.
- [102] B. Pękała, W. Matysiak, T. Tański, Kompozyty polimerowe wzmacniane nanocząsteczkami bizmutu, *Pr. Inst. Mater. Inż. Biomed.* (2019) 167–175.
- [103] Z. Zulkifli, K. Razak, W. Rahman, The effect of reaction temperature on the particle size of bismuth oxide nanoparticles synthesized via hydrothermal method (2018).
- [104] H. Oudghiri-Hassani, S. Rakass, F.T. Al Wadaani, K.J. Al-ghamdi, A. Omer, M. Messali, M. Abboudi, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α - Bi_2O_3 nanoparticles, *J. Taibah Univ. Sci.* 9 (2015) 508–512.
- [105] Karta Charakterystyki dla nanocząstek siarczku bizmutu (III) Sigma - Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/sds/aldrich/333190?userType=anonymous> (2024).
- [106] Certyfikat jakości dla nanocząstek siarczku bizmutu (III) Sigma - Aldrich nr 333190 <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/aldrich/333190> (2022).
- [107] I.A.T. Gaia, E.V. Guimarães, P.I.S. Maia, H.D. Mikhail, M.S. da Luz, A.C.A. S, R.S. Silva, Synthesis and investigation of optical and structural properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ nanoparticles in an aqueous solution, *Phys. B Condens. Matter* 662 (2023) 414947.
- [108] S. Ranjitha, S. Vadivel, G. Rajarajan, J. Marimuthu, S. Natarajan, Structural and optical properties of bismuth sulfide nanoparticles, *IJSR* (2012) 9–12.
- [109] K. Spoorthi, G. Nagaraju, E.V. Kumar, S. Naz, A.H. Hirad, H.R. Naika, Facile green synthesis of Bi_2S_3 nanoparticles: Applications in simultaneous dye degradation and seed germination of fenugreek seeds, *Nano-Struct. Nano-Objects* 39 (2024) 101262.
- [110] Karta Charakterystyki dla nanocząstek tlenku miedzi (II) Sigma - Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/sds/aldrich/544868?userType=anonymous> (2024).
- [111] Certyfikat jakości dla nanocząstek tlenku miedzi (II) Sigma - Aldrich nr 544868 <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/aldrich/544868> (2020).
- [112] A. Starek, M. Jakubowski, Miedź i jej związki nieorganiczne : w przeliczeniu na Cu, *Podstawy Metody Oceny Śr. Pr.* 2 (2011) 117–144.
- [113] N.K. Singh, Y. Singh, A. Sharma, M.K. Paswan, V.K. Singh, A.K. Upadhyay, V.R. Mishra, Performance of CuO nanoparticles as an additive to the chemically modified Nicotiana Tabacum as a sustainable coolant-lubricant during turning EN19 steel, *Wear* 486–487 (2021) 204057.
- [114] L. Zheng, X. Liu, Solution-phase synthesis of CuO hierarchical nanosheets at near-neutral pH and near-room temperature, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2222–2226.

- [115] A. Bodade, M. Taiwade, D.G. Chaudhari, Bioelectrode based chitosan-nano copper oxide for application to lipase biosensor, *J. Appl. Pharamaceutical Reserch* 5 (2017) 30–39.
- [116] Karta Charakterystyki dla nanocząstek tlenku tytanu (IV) Sigma - Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/sds/aldrich/634662?userType=anonymous> (2023).
- [117] Certyfikat jakości dla nanocząstek tlenku tytanu (IV) Sigma - Aldrich nr 634662 <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/search/634662?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=634662&type=product> (2022).
- [118] M. Kowalkińska, A. Zielinska-Jurek, Różne oblicza nanostruktur tlenku tytanu(IV), (2020).
- [119] B. Godlewska-Żyłkiewicz, J. Malejko, J. Gruszka, Nanocząstki tlenku tytanu(IV) – zastosowanie w produktach użytkowych, badania właściwości i oznaczanie techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną pracującą w trybie pojedynczej cząstki, 73 (2021) 367.
- [120] W. Xia, J. Zhao, H. Wu, X. Zhao, X. Zhang, J. Xu, S. Jiao, X. Wang, C. Zhou, Z. Jiang, Effects of oil-in-water based nanolubricant containing TiO₂ nanoparticles in hot rolling of 304 stainless steel, *J. Mater. Process. Technol.* 262 (2018) 149–156.
- [121] L. Chougala, M. Yatnatti, R. Linganaoudar, R. Kamble, J. Kadadevarmath, A simple approach on synthesis of TiO₂ nanoparticles and its application in dye sensitized solar cells, *J. Nano- Electron. Phys.* 9 (2017) 04005–1.
- [122] Karta Charakterystyki dla nanocząstek siarczku woframu (IV) Sigma - Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/sds/aldrich/790583?userType=anonymous> (2022).
- [123] Certyfikat jakości dla nanocząstek siarczku wolframu (IV) Sigma - Aldrich nr 790583 <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/search/790583?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=790583&type=product> (2021).
- [124] E.Yu. Oganessova, T.A. Zaimovskaya, E.G. Bordubanova, A.S. Lyadov, E.A. Litmanovich, O.P. Parenago, Synthesis of tungsten sulfide nanoparticles and their tribological properties as additives for lubricating oils, *Nanotechnologies Russ.* 11 (2016) 312–316.
- [125] L. Duan, J. Li, H. Duan, Nanomaterials for lubricating oil application: A review, *Friction* 11 (2023) 647–684.
- [126] S.V.P. Vattikuti, C. Byon, V. Chitturi, Selective hydrothermally synthesis of hexagonal WS₂ platelets and their photocatalytic performance under visible light irradiation, *Superlattices Microstruct.* 94 (2016) 39–50.
- [127] S.J. Hazarika, D. Mohanta, Inorganic fullerene-type WS₂ nanoparticles: processing, characterization and its photocatalytic performance on malachite green, *Appl. Phys. A* 123 (2017) 1–10.
- [128] R. Taylor, S. Coulombe, T. Otanicar, P. Phelan, A. Gunawan, W. Lv, G. Rosengarten, R. Prasher, H. Tyagi, Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 011301.
- [129] A. Śliwiński, *Ultradźwięki i ich zastosowanie*, WNT, Warszawa (2001).
- [130] E. Riera, J.A. Gallego-Juárez, T.J. Mason, Airborne ultrasound for the precipitation of smokes and powders and the destruction of foams, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 107–116.
- [131] J. Spengler, M. Jekel, Ultrasound conditioning of suspensions – studies of streaming influence on particle aggregation on a lab- and pilot-plant scale, *Ultrasonics* 38 (2000) 624–628.
- [132] P.R. Gogate, Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes, *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 335–358.

- [133] S. Mukherjee, S. Paria, Preparation and stability of nanofluids-A review, *IOSR J. Mech. Civ. Eng. IOSR-JMCE* 9 (2013) 63–69.
- [134] Z. Kosturkiewicz, *Metody Krystalografii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań (2000).
- [135] J. Chruściel, L. Ślusarski, Synthesis of nanosilica by the sol-gel method and its activity toward polymers, *Mater. Sci.- Pol.* 21 (2003) 461–469.
- [136] H.B. Jemison, B.L. Burr, R.R. Davison, J.A. Bullin, C.J. Glover, Application and use of the atr, ft-ir method to asphalt aging studies, *Fuel Sci. Technol. Int.* 10 (1992) 795–808.
- [137] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, M.J. Kluwer, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis academic*, Plenum Publishers, New York (2003).
- [138] A. Szummer, *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, WNT, Warszawa (1994).
- [139] T. Kałdoński, *Podstawowe problemy analizowania procesów tribologicznych*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa (2015).
- [140] C.M. Mate, *Tribology on the small scale. A bottom up approach to friction, Lubrication and Wear*, Oxford University Press, Oxford, New York (2008).
- [141] T.J. Kałdoński, *Wybrane metody badań systemów tribologicznych. Część 1 Ocena właściwości cieczy smarujących systemów tribologicznych*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa (2018).
- [142] N. Canter, Cover story: Monitoring metalworking fluids, *Tribol. Lubr. Technol.* 67 (2011) 42–51.
- [143] G. Celichowski, Właściwości tarcowe cienkich powłok hybrydowych krzemionkowoorganicznych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej*, Łódź (2010).
- [144] S.D. Dvorak, D.D. Woodland, W.N. Unertl, Nanotribometer: a new instrument for nano-scale to micron-scale friction and wear measurements, *Tribol. Lett.* 4 (1998) 199–204.
- [145] D. Kumar, S.K. Biswas, *Nanotribology of Emulsified Lubricants*, Lambert Academic Publishing, Saarbrücken (2011).
- [146] M. Woropay, A. Budzyński, K. Migawa, *Podstawy badań eksploatacyjnych wybranych elementów maszyn*, Wydawnictwa uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej, Bydgoszcz (2001).
- [147] T-02U Aparat czterokulowy. Instrukcja obsługi (2012).
- [148] R. Michalczewski, M. Szczerek, W. Tuszyński, J. Wulczyński, Aparat czterokulowy do badania właściwości przeciwzużyciowych, przeciwzatarciowych i powierzchniowej trwałości zmęczeniowej z możliwością podgrzewania środka smarowego, *Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy*, Radom (2009).
- [149] W. Grzesik, J. Rech, Influence of machining conditions on friction in metal cutting process – A review, *Mechanik* 92 (2019) 242–248.
- [150] K. Czechowski, D. Toboła, I. Wrońska, Ocena i badanie jakości narzędzi skrawających. Cz. 2 (2016).
- [151] K. Czechowski, I. Wrońska, D. Toboła, Ocena i badanie jakości narzędzi skrawających – cz. III (2016).
- [152] L. Čerče, F. Pušavec, J. Kopač, 3D cutting tool-wear monitoring in the process, *J. Mech. Sci. Technol.* 29 (2015) 3885–3895.
- [153] J.L. Cantero, J. Díaz-Álvarez, M.H. Miguélez, N.C. Marín, Analysis of tool wear patterns in finishing turning of Inconel 718, *Wear* 297 (2013) 885–894.
- [154] L.L. H., K. Pawlas, Nanocząsteczki, nanotechnologia – potencjalne zagrożenia środowiskowe i zawodowe, *Med. Śr. - Environ. Med.* 17 (2014) 7–14.

- [155] O. Üner, N. Aslan, A. Sarioğlu, F. Semerci, M. Koç, Facile preparation of commercial Bi₂O₃ nanoparticle decorated activated carbon for pseudocapacitive supercapacitor applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021).
- [156] L. Hao, Z. Wang, G. Zhang, Y. Zhao, Q. Duan, Z. Wang, Y. Chen, T. Li, Tribological evaluation and lubrication mechanisms of nanoparticles enhanced lubricants in cold rolling, *Mech. Ind.* 21 (2020) 108.
- [157] Ž. Antić, R.M. Krsmanović, M.G. Nikolić, M. Marinović-Cincović, M. Mitrić, S. Polizzi, M.D. Dramićanin, Multisite luminescence of rare earth doped TiO₂ anatase nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 1064–1069.
- [158] R. Abazari, A.R. Mahjoub, S. Sanati, A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination, *RSC Adv* 99 (2014) 56406.
- [159] E. Vasilyeva, O. Tolochko, B. Kim, D. Lee, D. Kim, Synthesis of tungsten disulphide nanoparticles by the chemical vapor condensation method, *Microelectron. J.* 40 (2009) 687–691.
- [160] A. Khataee, P. Eghbali, M.H. Irani-Nezhad, A. Hassani, Sonochemical synthesis of WS₂ nanosheets and its application in sonocatalytic removal of organic dyes from water solution, *Ultrason. Sonochem.* 48 (2018) 329–339.
- [161] H. Vaziri, A. Shokuhfar, S.S. Seyyed Afghahi, Synthesis of WS₂/CNT hybrid nanoparticles for fabrication of hybrid aluminum matrix nanocomposite, *Mater. Res. Express* 7 (2020).
- [162] J. Lee, I. Mudawar, Assessment of the effectiveness of nanofluids for single-phase and two-phase heat transfer in micro-channels, *Int. J. Heat Mass Transf.* 50 (2007) 452–463.
- [163] T. Chiong Ing, A.K.M. Rafiq, Y. Azli, S. Syahrullail, Tribological behaviour of refined bleached and deodorized palm olein in different loads using a four-ball tribotester, *Sci. Iran.* 19 (2012) 1487–1492.
- [164] L. Kong, J. Sun, Y. Bao, Preparation, characterization and tribological mechanism of nanofluids, *RSC Adv* 7 (2017) 12599–12609.
- [165] M. Cichomski, W. Stanek, R. Stanecka-Badura, D. Świąteczak, M. Małecka, J. Kowalczyk, M. Madej, M. Dudek, The influence of bismuth nanostructures as lubricant additives in cutting fluids on the tribological properties of the steel surface layer, *Appl. Surf. Sci.* 710 (2025) 164014.
- [166] G.T.Y. Wan, D. Meijer, Use of organic bismuth compounds in extreme pressure lubricant compositions for rolling bearing with an increased service life, *Mater. Sci. Eng.* (1995).
- [167] J. Kowalczyk, M. Madej, W. Dziegielewski, A. Kulczycki, M. Żółty, D. Ozimina, Tribochemical interactions between graphene and ZDDP in friction tests for uncoated and W-DLC-coated HS6-5-2C steel, *Materials* 14 (2021).
- [168] A. Amanov, Y.S. Pyun, J.H. Kim, S. Sasaki, The usability and preliminary effectiveness of ultrasonic nanocrystalline surface modification technique on surface properties of silicon carbide, *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 448–460.
- [169] H. Wu, J. Zhao, X. Cheng, W. Xia, A. He, J.H. Yun, S. Huang, L. Wang, H. Huang, S. Jiao, Z. Jiang, Friction and wear characteristics of TiO₂ nano-additive water-based lubricant on ferritic stainless steel, *Tribol. Int.* 117 (2018) 24–38.
- [170] N. Marx, L. Fernández, F. Barceló, H. Spikes, Shear thinning and hydrodynamic friction of viscosity modifier-containing oils. Part I: Shear thinning behaviour, *Tribol. Lett.* 66 (2018) 92.
- [171] S. Jang, Deterministic surface roughness effects on elastic material contact with shear thinning fluid media, *J. Comput. Des. Eng.* 10 (2023) 2312–2331.
- [172] Y. Chen, P. Renner, H. Liang, A review of current understanding in tribochemical reactions involving lubricant additives, *Friction* 11 (2023) 489–512.

- [173] H. Wu, J. Zhao, W. Xia, X. Cheng, A. He, J.H. Yun, L. Wang, H. Huang, S. Jiao, L. Huang, S. Zhang, Z. Jiang, A study of the tribological behaviour of TiO₂ nano-additive water-based lubricants, *Tribol. Int.* 109 (2017) 398–408.

STRESZCZENIE

Współczesne trendy w obróbce skrawaniem koncentrują się na stosowaniu metod chłodzenia i smarowania, które są przyjazne dla środowiska oraz bezpieczne dla zdrowia człowieka. Badania wykazują, że poza podstawowymi środkami smarnymi stosowanymi w olejach mineralnych, emulsjach wodnych i płynach syntetycznych, poprawę właściwości smarnych płynów obróbkowych można osiągnąć poprzez wprowadzanie odpowiednich dodatków. Z analizy literaturowej wynika jednoznacznie, że płyny obróbkowe wzbogacone nanomateriałami skutecznie zmniejszają tarcie i umożliwiają lepszą kontrolę temperatury powierzchni pozostających w kontakcie.

W niniejszej pracy szczególną uwagę poświęcono doborowi odpowiednich rodzajów nanocząstek oraz cieczy chłodząco-smarujących (CCS), tak aby uzyskać stabilny układ płyn obróbkowy – nanocząstki. Etap ten miał kluczowe znaczenie z punktu widzenia technologicznego. Kolejnym etapem były badania eksploatacyjne, obejmujące ocenę działania przeciwzużyciowego opracowanych systemów tribologicznych oraz realizację testów przedwdrożeńowych.

Rozprawa doktorska została podzielona na cztery zasadnicze części. W pierwszej części przedstawiono wprowadzenie oraz analizę stanu wiedzy dotyczącą zjawisk i procesów tribologicznych, ze szczególnym uwzględnieniem tych zachodzących podczas obróbki skrawaniem. Zaprezentowano również charakterystykę układu CCS oraz omówiono właściwości nanomateriałów. W drugiej części przedstawiono cel, tezę i zakres pracy. W trzeciej części pracy opisano obiekty i metody badań oraz metodykę otrzymywania nanopłynów. W czwartej części pracy przedstawiono uzyskane wyniki badań oraz wnioski wynikające z ich analizy. Najpierw zaprezentowano badania doświadczalne wykonane na testerach tribologicznych w skali mikro i makro, które pozwoliły ocenić odporność na zużycie oraz współczynniki tarcia badanych skojarzeń materiałowych w ruchu ślizgowym. Wyniki tych badań stanowiły podstawę do przeprowadzenia badań przedwdrożeńowych, zrealizowanych podczas toczenia wzdłużnego z wykorzystaniem układu CCS. Po zakończeniu testów tribologicznych oraz procesów toczenia powierzchnie poddano analizie przy użyciu różnych technik mikroskopowych oraz profilometrii.

W ostatnim rozdziale przedstawiono podsumowanie przeprowadzonych analiz oraz wnioski końcowe z badań własnych. Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że chłodziwo z dodatkiem nanomateriałów wykazało lepsze właściwości niż porównywane z nim

klasyczne chłodziwo. Układ CCS zawierający nanocząstki – szczególnie nanostruktury Bi_2S_3 – zapewnił stabilną pracę systemu tribologicznego oraz przyczynił się do obniżenia współczynnika tarcia i zużycia elementów trących. Efekt ten wynikał z powstania przeciwzużyciowej warstwy, w której synergicznie oddziaływały pierwiastki bizmutu i siarki.

Dzięki skutecznemu smarowaniu i chłodzeniu badany układ CCS wzbogacony nanocząstkami prawidłowo spełnił swoją funkcję eksploatacyjną. W związku z tym może być stosowany zarówno na konwencjonalnych obrabiarkach, jak i na obrabiarkach sterowanych numerycznie (CNC – ang. *Computer Numerical Control*), szczególnie podczas obróbki stali.

ABSTRACT

Contemporary trends in machining processes focus on the use of cooling and lubrication methods that are environmentally friendly and safe for human health. Studies have shown that, in addition to the basic lubricating agents used in mineral oils, water-based emulsions, and synthetic fluids, the lubricating properties of cutting fluids can be improved by introducing appropriate additives. A review of the literature clearly indicates that cutting fluids enriched with nanomaterials effectively reduce friction and enable better control of the temperature of surfaces in contact.

In this dissertation, particular attention was paid to selecting appropriate types of nanoparticles and cooling–lubricating fluids (CCFs) to obtain a stable cutting fluid–nanoparticle system. This stage was crucial from a technological standpoint. The next stage involved operational tests, including the evaluation of the anti-wear performance of the developed tribological systems and the execution of pre-implementation tests.

The doctoral dissertation was divided into four main parts. The first part presents an introduction and a review of the state of the art regarding tribological phenomena and processes, with particular emphasis on those occurring during machining. The characteristics of the CCF system were also presented, along with a discussion of the properties of the nanomaterials. The second part outlines the aim, hypothesis, and scope of the research. The third part describes the research objects and methods, as well as the methodology used for obtaining the nanofluids. The fourth part presents the obtained research results and the conclusions drawn from their analysis. First, experimental tests performed using micro- and macro-scale tribological testers are presented; these tests allowed for the assessment of wear resistance and friction coefficients of the examined material pairs under sliding motion. The results of these tests formed the basis for the pre-implementation studies conducted during longitudinal turning using the CCF system. After the completion of the tribological tests and turning processes, the samples were analyzed using various microscopic techniques and profilometry.

The final chapter provides a summary of the conducted analyses and the concluding remarks based on the experimental findings. The results indicate that the coolant containing nanomaterials exhibited better properties than the classical coolant used for comparison. The CCF system containing nanoparticles—particularly Bi_2S_3 nanostructures—ensured stable operation of the tribological system and contributed to the reduction of both the friction

coefficient and wear of the tribological pair. This effect resulted from the formation of an anti-wear layer in which bismuth and sulfur interacted synergistically.

Owing to its effective lubrication and cooling, the CCF system enriched with nanoparticles performed its operational function properly. Therefore, it can be applied both on conventional machine tools and on numerically controlled machine tools (CNC – Computer Numerical Control), particularly during the machining of steel.

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje:

1. W. Stanek, T. Hładki, J. Kowalczyk, M. Madej, R. Stanecka-Badura, A. Kisielewska, I. Piwoński, M. Cichomski, Impact of tungsten sulfide nanostructures added to metalworking fluids on tribological properties of steel surface layer, *Tribologia* 311, 1 (2025) 47-58. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0055.0793>.
2. M. Cichomski, W. Stanek, R. Stanecka-Badura, D. Świątczak, M. Małecka, J. Kowalczyk, M. Madej, M. Dudek, The influence of bismuth nanostructures as lubricant additives in cutting fluids on the tribological properties of the steel surface layer, *Applied Surface Science* 710 (2025) 164014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164014>.

Konferencje:

1. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Kierunek NANO – badania i osiągnięcia z obszaru nanotechnologii”, komunikat ustny: „Ocena właściwości tribologicznych nanomateriałów w środkach do obróbki metali”, 25.09.2025r., Lublin, Polska (2025)
2. XXXI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna "Antykorozyja. Systemy – Materiały – Powłoki", prezentacja posteru: “Impact of anti-wear nanoparticle additives on the anti-corrosion properties of cutting fluids used in metalworking”, 19-21.03.2025r., Ustroń – Jaszowiec, Polska (2025)
3. XLII Ogólnopolska Konferencja “Jesienna Szkoła Tribologiczna 2024” (TRIBOLOGIA 2024), komunikat ustny: „Tribological properties of nanomaterials in metalcutting products used in metalworking processes” 10-13.09.2024r., Jesionka, Polska (2024)
4. XVI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2024 “Interdyscyplinarność Kluczem Do Rozwoju” 21-24.03.2024, komunikat ustny: „Tribological properties of nanomaterials in metalcutting products used in metalworking processes”, 21-24.03.2024r., Lublin, Polska (2024)
5. XIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna Środki Smarowe, 23-25.10.2023, komunikat ustny: „The influence of nanomaterials on the higher quality of metalworking fluids”, 23-25.10.2023r., Starachowice, Polska (2023)
6. 36th European Conference on Surface Science (36th ECOSS), prezentacja posteru: „Self-assembled monolayers as modifiers of titanium-doped diamond-like coatings”, 28.08-01.09.2023r., Łódź, Polska (2023)
7. X Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, prezentacja posteru: „Tribologiczne właściwości nanostruktur bizmutu”, 18-19.05.2023r., Łódź, Polska (2023)
8. XIV Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików, prezentacja posteru: „Wpływ nanostruktur bizmutu na właściwości tribologiczne środków smarnych”, 13.06.2023r., Łódź, Polska (2023)

9. X Krajowa Konferencja Nanotechnologii (KK -NANO 2022), prezentacja posteru: „Tribologiczne właściwości nanocząstek w cieczach chłodząco-smarujących”, 03-08.07.2022r., Kraków, Polska (2022)
10. XIII Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików, prezentacja posteru: „Wpływ nanocząstek na właściwości cieczy chłodząco-smarujących, wykorzystywanych w procesach obróbki metali”, 24.06.2022r., Łódź, Polska (2022)
11. IX Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, prezentacja posteru: „Ocena właściwości nanocząstek w produktach chłodząco-smarujących, wykorzystywanych w procesie obróbki metali”, 19-20.05.2022r., Łódź, Polska (2022)

Staż badawczy:

1. Staż naukowy w jednostce Krakowskiego Instytutu Technologicznego (24 – 30.09.2024r. (2024)

Projekt:

1. Doktorat wdrożeniowy „Ocena właściwości tribologicznych i możliwości zastosowania nanocząstek metalicznych i tlenkowych w innowacyjnych produktach chłodząco-smarujących, wykorzystywanych w procesie obróbki metali” umowa DWD/5/0323/2021, Wnioskodawca/ doktorant - od października 2021r.

Patent:

1. Zgłoszenie patentowe: „Nanofluid, środek chłodząco-smarujący zawierający dodatek nanofluidu oraz zastosowanie nanofluidu”. Zgłoszenie oznaczono numerem: P. 452858 z dnia 05.08.2025r., (współautorzy Wiktor Stanek, Michał Cichomski, Renata Stanecka-Badura).

Nagroda i wyróżnienie:

1. Nagroda za prezentację wyników pracy doktorskiej podczas XIII Sesji Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików przy wsparciu Oddziału Łódzkiego PTChem, 2022 r.

Członkostwo:

1. Członek zwyczajny SITPChem (Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego od 2011r. - aktywny.

Pozostałe aktywności:

1. Seminarium A.P. Instruments: „Analiza polimerów 2025”, 21.10.2025r., Warszawa, Polska (2025)
2. Szkolenie specjalistyczne „Metalworking Fluids - Środki do obróbki skrawaniem metali”, 28-30.04.2025r., Gliwice, Polska (2025)
3. Szkolenie specjalistyczne EY Academy: „Certyfikowany Kierownik Projektów B+R”, 04-05.09.2025r., Warszawa, Polska (2025)

4. Seminarium metrologiczne „Inteligentne rozwiązania metrologiczne dla przemysłu przyszłości x.0”, 20.03.2024r., Kielce, Polska (2024)
5. Seminarium STOM TOOL: „Innowacje i nowe technologie”, 19.03.2024r., Kielce, Polska (2024)
6. III Kongres Industry Next "Świat Przemysłu w czasach transformacji", 30.05-01.06.2023r., Poznań, Polska (2023)
7. Szkolenie MS Spektrum: „Techniki spektroskopowe w laboratoriach farmaceutycznych i kosmetycznych", 30.03.2023r., Łódź, Polska (2023)
8. Konferencja Metaltech PTAK Warsaw EXPO: „Transformacja technologiczna i organizacyjna w zarządzaniu z produkcją w branży metalowej”, 24-25.01.2023r., Warszawa, Polska (2023)
9. II Kongres Industry Next "Rok wyzwań dla polskiego przemysłu", 31.05-03.06.2022r., Poznań, Polska (2022)
10. III Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Kierunek NANO - badania i osiągnięcia z obszaru nanotechnologii", 21.11.2021r. Lublin, Polska (2021).

ZAŁĄCZNIKI

RAPORT WDROŻENIOWY
dla firmy PLAST-MET AUTOMOTIVE SYSTEMS SP. Z O.O.
z siedzibą w Olkuszu, ul. Bartosza Głowackiego 21, 32-300 Olkusz,
z przeprowadzonych testów w Zakładzie nr 2, ul. Wspólna 17,
32-300 Olkusz

Cel wdrożenia: celem wdrożenia syntetycznego chłodziwa do obróbki wraz z dodatkiem w postaci wkomponowanych nanocząstek w testowanym produkcie.

Przebieg wdrożenia:

- 1) Spotkanie z Panem **Łukaszem URBANIAK**, Kierownik Narzędziowni, Narzędziownia, e-mail: l.urbaniak@plast-met.com tel. kom.: 795 588 375;
- 2) Spotkanie z Panem **Mariuszem STANKIEWICZ**, Lider CNC, Narzędziownia, e-mail: m.stankiewicz@plast-met.com tel. kom.: 533 880 845;
- 3) Spotkanie z Panem **Tomaszem PANDEL**, Operator CNC, Zakład nr 2, e-mail: FPT@plast-met.com tel. kom.: 505 632 814;
- 4) Wizja hali maszyn i określenie warunków techniczno-organizacyjnych testów przedwdrożeńowych syntetycznego chłodziwa do obróbki metali z dodatkiem nanocząstek;
- 5) Ustalenie testów chłodziwa na maszynie KENT USA KGS1224AHD typu szlifierka do płaszczyzn o zakładowym nr 080-01;
- 6) Omówiono przygotowanie maszyny zgodnie z instrukcją FUCHS dotyczącą wyczyszczenia i napełnienia szlifierki gotowym produktem;
- 7) Ustalenie procedury i częstości pobierania próbek testowego chłodziwa;
- 8) Ustalenie przebiegu testów oraz wizyt serwisowych przez Pana **Wiktora STANEK**, Inżyniera Serwisu Środków Obróbczych FUCHS; e-mail: wiktor.stanek@fuchs.com tel. kom. 696 188 785;
- 9) Omówiono parametry pomiarów chłodziwa oraz materiałów poddanych obróbce szlifierskiej w trakcie prowadzonych testów;
- 10) Dostarczenie przez firmę FUCHS produktu testowego w ilości 20 litrów (2 x 10 L);
- 11) Ustalono, że utylizacja chłodziwa pozostanie po stronie PLAST-MET Olkusz.

WYMAGANIA I OCZEKIWANIA KLIENTA W ZAKRESIE TESTÓW - przedstawiciele firmy FUCHS wraz z produktem będą spełniać:

- a) **dostawę uniwersalnego chłodziwa**
(emulsji syntetycznej – ze względu na właściwości smarne podczas operacji szlifowania);
- b) **Pełną i profesjonalną obsługę chłodziwa obróbczego**
w tym analiza chłodziwa 1x na tydzień w zakresie parametrów:
 - wygląd,
 - pomiar stężenia,
 - pomiar pH emulsji,
 - pomiar skażenia mikrobiologicznego (bakterie, grzyby, drożdże),

- pomiar zawartości NO_2^- oraz NO_3^- ,
 - pomiar przewodności elektrycznej,
 - wykonanie FORD -TEST na wiórkach żeliwnych,
 - pomiar zawartości oleju obcego.
- c) **monitoring maszyny i przebieg obróbki szlifierskiej przez Inżyniera Serwisu FUCHS**
(monиторing pracy maszyny i wykonywanej operacji szlifowania, w tym ilości nagromadzania ścieru na tarczy i stole szlifierskim oraz monitoring ilości ścieru na układzie filtrującym jak fizelina oraz filtr magnetyczny umocowanych przy zbiorniku);
- d) **uzyskanie poprawy do obecnej jakości powierzchni szlifowanych**
(porównanie powierzchni materiałów w ustalonych warunkach pracy do obecnie stosowanej emulsji);
- e) **analiza pod względem wydłużenia czasu pracy eksploatacji tarcz szlifierskich**
(monиторing obecnego stanu i okresu wymian narzędzi – tarcz szlifierskich oraz ich zużycia w trakcie eksploatacji).

STAN OBECNY :

1. Profil produkcji:

Zakład PLAST-MET Automotive Systems specjalizuje się w produkcji metalowych części tłoczonych dla przemysłu motoryzacyjnego.

2. Obrabiane materiały w trakcie trwania testów:

stale (100%)

- NC11LV o twardości 50 HRC;
- C45 (materiał referencyjny – „kostka do testów”) o twardości 30 HRC.

3. Procesy obróbcze maszyny:

- szlifowanie.

4. Typ obrabiarki :

- maszyna KENT USA KGS1224AHD typu szlifierka do płaszczyzn, nr zakładowy 080-01

Materiały narzędziowe – tarcza szlifierska NORTON 38A46 – HVBE – 35m/s.

Pojemności układów emulsyjnych ok.60 l, układ indywidualny.

Systemy filtracji: głównie separacja magnetyczna i filtracja fizelinowa.

5. Poprzednie stosowane chłodziwo i jego obsługa:

- **FUCHS ECOCOOL 68 CF3** - uniwersalna półsyntetyczna emulsja obróbcza z zakładu produkcyjnego FUCHS Gliwice.

- a. pomiar stężenia przed każdym uzupełnieniem;
- b. kompleksowe badanie laboratoryjne chłodziwa (1 x miesiąc) przez firmę FUCHS;
- c. stężenie robocze cieczy: średnio 4 – 8%
- d. częstotliwość wymian: średnio co 1,5 roku lub częściej przy nadmiernym zaleganiu ścierem obrabiarek,
- e. dozowanie środków pielęgnujących przez firmę FUCHS, wg potrzeby.

6. Problemy z poprzednim chłodziwem:

- zaleganie ścieru szlifierskiego na maszynie, a zwłaszcza na narzędziu – przez co tarcze wymagały przyspieszonych wymian.

7. Przygotowanie testów – wymiana emulsji:

- wymiana emulsji wraz z wcześniejszym wyczyszczeniem układu (zbiornika i maszyny) odbyła się w dniu 19.04.2024r., podczas której opróżniono całkowicie zalegający ścier;
- na samym początku maszynę zalano świeżą emulsją syntetyczną bez dodatków nanocząstek w celu wypłukania układu przy jednoczesnym sprawdzeniu szczelności zbiornika;
- ustalono wówczas zakres stężeń stosowania chłodziwa min. 3 – 8%;
- chłodziwo bez dodatku miało pracować na start ok. 1miesiąca po którym rozpoczęto dolewanie świeżej emulsji chłodziwa z dodatkiem nanocząstek;
- produkt w postaci gotowego koncentratu wraz z dodatkiem nanocząstek dostarczono do Klienta;
- czas testu nieokreślony, aż do momentu zużycia dostarczonego chłodziwa;
- cały test trwał przez okres 5 miesięcy (21 tygodni) z czego test chłodziwa syntetycznego z dodatkiem nanocząstek trwał 4 miesiące (ok. 16 tygodni).

8. Obiekt badań:



Rys. 1. Schemat szlifierki do płaszczyzn wraz z układem filtrującym (typu fizelina, filtr magnetyczny) zamocowanym na zbiorniku emulsji

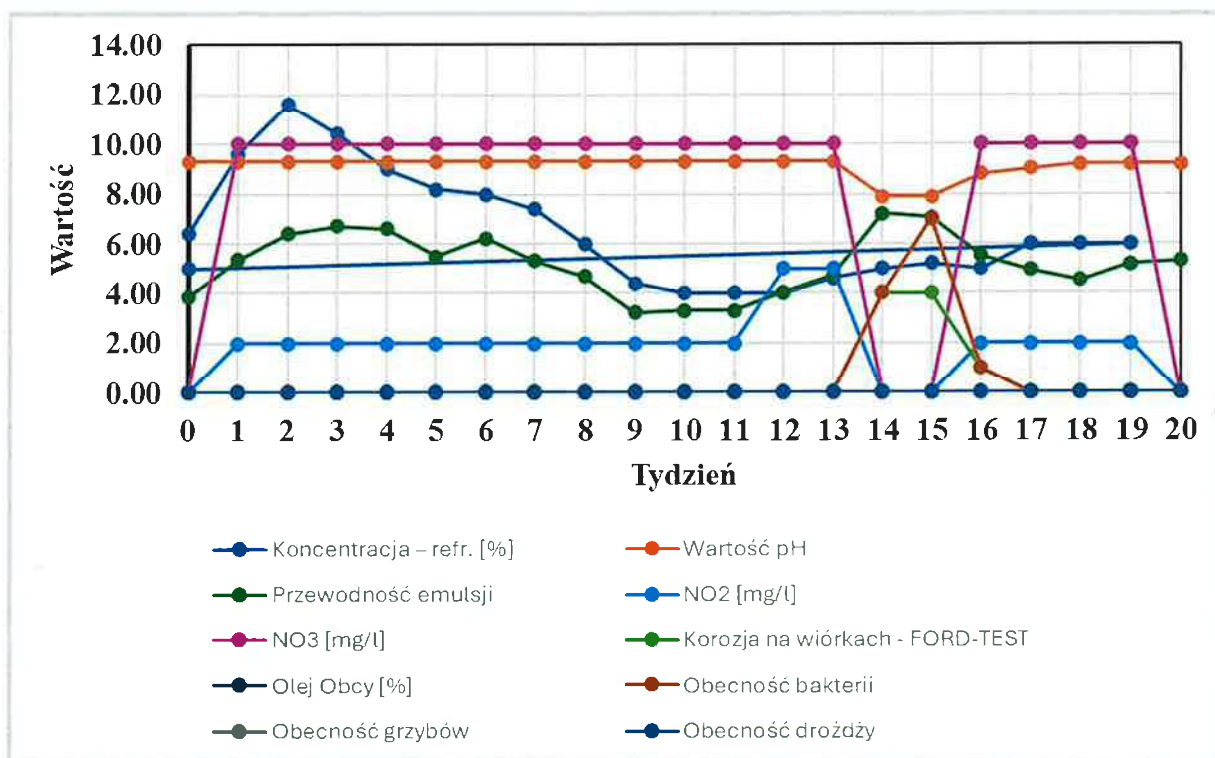
9. WYNIKI TESTU:

a) Przebieg testu

Test trwał przez 5 miesięcy (21 tygodni), z czego 4 miesiące (od 4ego do 21ego tygodnia testu) pracowało chłodziwo syntetyczne wraz z wkomponowanym dodatkiem nanocząstek. Na rys. 2 przedstawiono przebieg testu na podstawie zmierzonych parametrów.

Od 1szego dnia napełnienia zbiornika syntetycznym chłodziwem (tj. 19.04.2024 r.) przez 1-wszy miesiąc, maszyna pracowała na syntetycznym chłodziwie bez dodatku nanocząstek. Chłodziwo pracowało bezproblemowo, choć jedynym mankamentem było utrzymywanie zbyt wysokiego stężenia (ponad 8%). Wraz z upływem czasu ok. 5 tygodnia pracy, koncentrację udało się obniżyć do zalecanego zakresu, a mianowicie min. 3 – 8%. W czasie testu przeprowadzano badania cieczy pracujących wykonując pomiary: stężenia, przewodności elektrycznej, pH emulsji, pomiar skażenia mikrobiologicznego (bakterie, grzyby, drożdże),

zawartości NO_2^- oraz NO_3^- , analizy korozji FORD -TEST na wiórkach żeliwnych oraz zawartości oleju obcego i jej wyglądu. W tabeli 1 zestawiono wyniki pomiarów przeprowadzonych analiz.



Rys. 2. Monitoring eksploatowanego chłodziwa syntetycznego w czasie trwania testu

Od 4tego do 14tego tygodnia test przebiegał prawidłowo. Wartości utrzymywały się w zakresie eksploatacyjnych warunków granicznych dla mierzalnych parametrów. W trakcie testów na przełomie 14 tygodnia do układu dostał się olej obcy wraz zanieczyszczeniami (ok. 1/6 zbiornika ok. 10 litrów). Olej obcy przez 2 tygodnie nie zemulgował z emulsją tylko wytrącił się na powierzchni cieczy, co związane jest z zastosowaniem chłodziwa syntetycznego, który wobec oleju obcego pochodzenia mineralnego nie łączy się z nim. Jednakże duża ilość zanieczyszczenia olejem spowodowała silne skażenie pracującej emulsji. Przykryta powierzchnia olejem uniemożliwiała dostęp powietrza, co spowodowało rozwój bakterii beztlenowych. W wyniku czego w 15 tygodniu w pracującej emulsji pojawiły się bakterie, obniżyła się wartość pH, wzrosła przewodność elektryczna, co wpłynęło na pogarszające się własności stabilności emulsji, a z tym związaną obniżoną ochroną antykorozyjną. Po zebraniu oleju obcego do emulsji dolewano jedynie świeże dolewki chłodziwa. Miało to na celu sprawdzenie stabilności emulsji przy ekstremalnych warunkach codziennego użytkowania. W ocenie po odświeżeniu układu, dolewając świeże chłodziwo, ciecz pracująca poprawiła swoją stabilność, co wykazały badania parametru pH oraz analiza skażenia mikrobiologicznego. Przez okres dwóch tygodni (14 - 16tydzień) w czasie usuwania oleju obcego można było zaobserwować również poprawę klarowności pracującej cieczy, z barwy żółtej na jasno-żółtą (rys. 3). Poprawa dotyczyła także pozostałych mierzonych parametrów chłodziwa. Od 17tego tygodnia do zakończenia testów parametry pracującej emulsji poprawiły się, a wartości zawierały się w zakresie eksploatacyjnych warunków użytkowania. W 21 tygodniu emulsję testowaną wypompowano a następnie zutylizowano, maszynę zaś wyczyszczono tym samym kończąc testy.

[Podpis]

Tabela 1. Wyniki pomiarów testowanego chłodziwa.

Lp.	Badany parametr	Jednostka	Metoda badań	Próbka nr 1 Data:	Próbka nr 2 Data:	Próbka nr 3 Data:
				19.04.2024r. Oznaczona wartość	26.04.2024r. Oznaczona wartość	06.05.2024r. Oznaczona wartość
1	Wygląd			jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta
2	Koncentracja – refraktometr	% wag.	FLV T05	6,4	9,6	11,6
3	Wartość pH		PN-C-04540/01	9,3	9,3	9,3
4	Przewodność emulsji	mS/cm	FLV G05	3,86	5,36	6,41
5	NO2	mgNO2-/l	MERCKOQUANT 10007	0	2	2
6	NO3	mgNO3-/l	MERCKOQUANT 10020	0	10	10
7	Korozja na wiórkach - FORD-TEST	st. korozji	PN-M-55789	"0" brak korozji	"0" brak korozji	"0" brak korozji
8	Oil Obcy	%obj.	FLV M06	Brak	Brak	Brak
9	Obecność bakterii	liczba zarodników	MERCK 1.00778.0001	Brak	Brak	Brak
10	Obecność grzybów	liczba zarodników	MERCK 1.00778.0001G	Brak	Brak	Brak
11	Obecność drożdży	liczba zarodników	MERCK 1.00778.001 D	Brak	Brak	Brak
	UWAGI:			START TESTU		TEST Kostki C45.

Próbka nr 4 Data: 13.05.2024r.	Próbka nr 5 Data: 15.05.2024r.	Próbka nr 6 Data: 22.05.2024r.	Próbka nr 7 Data: 28.05.2024r.	Próbka nr 8 Data: 10.06.2024r.	Próbka nr 9 Data: 17.06.2024r.	Próbka nr 10 Data: 24.06.2024r.
Oznaczona wartość	Oznaczona wartość	Oznaczona wartość	Oznaczona wartość	Oznaczona wartość	Oznaczona wartość	Oznaczona wartość
jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta
10,4	9,0	8,2	8,0	7,4	6,0	4,4
9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
6,71	6,60	5,50	6,22	5,31	4,70	3,22
2	2	2	2	2	2	2
10	10	10	10	10	10	10
"0" brak korozji	"0" brak korozji	"0" brak korozji	"0" brak korozji	"0" brak korozji	"0" brak korozji	"0" brak korozji
Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak
Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak
Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak
Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak
Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak
Z aktywnym dodatkiem NP's.	Z aktywnym dodatkiem NP's.	Z aktywnym dodatkiem NP's.	Z aktywnym dodatkiem NP's.	Z aktywnym dodatkiem NP's.	Z aktywnym dodatkiem NP's.	Z aktywnym dodatkiem NP's. Test materiału NC11LV.

Próbka nr 11 Data: 01.07.2024r.	Próbka nr 12 Data: 08.07.2024r.	Próbka nr 13 Data: 22.07.2024r.	Próbka nr 14 Data: 29.07.2024r.	Próbka nr 15 Data: 05.08.2024r.	Próbka nr 16 Data: 12.08.2024r.	Próbka nr 17 Data: 19.08.2024r.
Oznaczona wartość jasno-żółta	Oznaczona wartość jasno-żółta	Oznaczona wartość jasno-żółta	Oznaczona wartość żółta	Oznaczona wartość żółta	Oznaczona wartość żółta	Oznaczona wartość jasno-żółta
4,0	4,6	5,0	5,2	5,2	5,6	6,0
9,3	9,3	9,3	7,9	7,9	8,8	9,0
3,31	3,30	4,75	7,20	7,05	5,53	4,94
2	2	5	0	0	0	2
10	10	25	0	0	0	10
"0" brak korozji	"0" brak korozji	"0" brak korozji	"4" silna korozja	"4" silna korozja	"1" ślad korozji	"0" brak korozji
Brak	Brak	Brak	0,5	0,5	0,1	Brak
Brak	Brak	Brak	10exp7	10exp7	10exp4	Brak
Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak
Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak
Z aktywnym dodatkiem NP's. TEST Kostki C45.	Z aktywnym dodatkiem NP's.	Z aktywnym dodatkiem NP's.	AWARIA - olej obcy.	AWARIA - olej obcy.	AWARIA - olej obcy.	Usunięto olej obcy. Z aktywnym dodatkiem NP's.

FUCHS OIL CORPORATION (PL)
INŻYNIER SERWISU
ŚRODKÓW OBRÓBczyCH
Nikita Stoyek
mgr inż. Wiktor Starek

Próbka nr 18 Data: 25.08.2024r.	Próbka nr 19 Data: 02.09.2024r.	Próbka nr 20 Data: 09.09.2024r.	Próbka nr 21 Data: 16.09.2024r.	Eksploatacyjne warunki graniczne	
Oznaczona wartość	Oznaczona wartość	Oznaczona wartość	Oznaczona wartość	Min.	Max.
jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta	-	-
6,0	6,0	6,0	5,0	3,0	8,0
9,1	9,2	9,2	9,2	8,4	9,6
4,53	5,19	5,25	5,38	-	8,5
2	2	2	0	-	20
10	10	10	0	-	50
"0" brak korozji	"0" brak korozji	"0" brak korozji	"0" brak korozji	"0" brak korozji	
Brak	Brak	Brak	Brak	-	0,5
Brak	Brak	Brak	Brak	-	10exp3
Brak	Brak	Brak	Brak	brak	-
Brak	Brak	Brak	Brak	brak	-
Z aktywnym dodatkiem NP's.	Z aktywnym dodatkiem NP's.	Z aktywnym dodatkiem NP's.	Koniec Testu		

FUCHS OIL CORPORATION (PL)
INŻYNIER SERWISU
ŚRODKÓW OBRÓBczyCH
Nikita Starek
mgr inż. Wiktor Starek



Rys. 3. Zmiana barwy emulsji w trakcie trwania testu od 1 do 21 tygodnia

UWAGA: W czasie testów nie aplikowano dodatkowo żadnych środków pielęgnujących, w tym środków biobójczych, antypiennych itp.

b) Badania topografii powierzchni po obróbce szlifierskiej

Bardzo ważnym etapem testów, były przeprowadzane kontrolne analizy obróbki szlifierskiej metodą obwodowego szlifowania materiału stalowego C45 jako materiału referencyjnego za pomocą tarczy NORTON 38A46 – HVBE – 35m/s. (rys. nr 4).

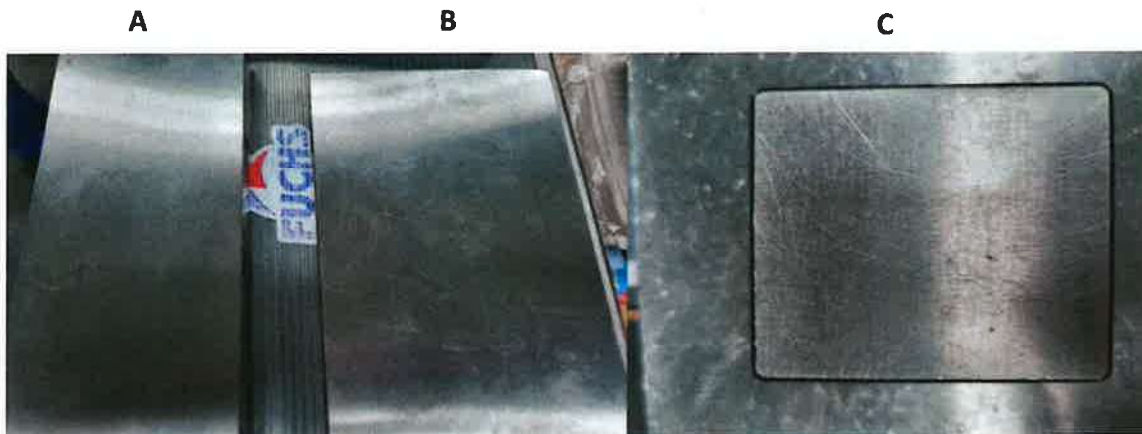


Rys. 4. Materiał referencyjny: kostka stalowa C45 oraz tarcza szlifierska NORTON 38A46 – HVBE – 35m/s

Pierwszą taką analizę wykonano w czasie poprzedzającym testy, gdy pracowało jeszcze półsyntetyczne chłodziwo (w marcu 2024 r.). Kolejną analizę kontrolną przeprowadzono w dniu 06.05.2024 r., kiedy pracowała już przez 3 tygodnie emulsja syntetyczna bez dodatków nanocząstek. Po miesiącu (w dniu tj. 15.05.2024 r.) rozpoczęto

Handwritten signature

dolewanie świeżej emulsji wraz z aktywnym dodatkiem. Wówczas 20.05.2024r. (tj. w 1 tygodniu od dolewania produktu wraz z nanocząstkami, a w sumie 5 tydzień całego testu) przeprowadzono kolejną analizę kontrolną szlifowania materiału referencyjnego w postaci kostki stalowej C45. Następnie przez kolejne tygodnie do końca testu, do układu maszyny dolewano tylko emulsję wraz z nanocząstkami. Podczas tego okresu na przełomie 10 a 11 tydzień (tj. dnia 06.07.2024r.) poddano materiał referencyjny kolejnej kontrolnej obróbce szlifierskiej. Na rys. 5 zaobserwować można poprawę jakości powierzchni obrabianej po szlifowaniu uzyskanej podczas pracy na chłodziwie syntetycznym wzbogaconym o aktywny dodatek w postaci nanocząstek.



Rys. 5. Chropowatość powierzchni po szlifowaniu materiału referencyjnego: a) za pomocą chłodziwa syntetycznego z dodatkiem nanocząstek, b) syntetycznego bez dodatku i c) chłodziwa półsyntetycznego

Potwierdzają to badania topografii powierzchni analizowanego materiału referencyjnego (Tabela 1), wykonane w Laboratorium Metalograficznym firmy RUPF ATG w Dzierżoniowie za pomocą skalibrowanego przyrządu do pomiaru tekstury powierzchni i konturów SURFCOM 2000SD3 firmy CARL-ZEISS (rys. 6). Przyrząd pracuje w trybie włącz i mierz (ang. *plug and measure*). Stanowisko pomiarowe składa się w tym przypadku z jednostki obliczeniowo–sterującej (komputera), płyty granitowej, kolumny z uchwytem do pochylenia głowicy, jednostki napędowej i głowicy pomiarowej. Jednostka obliczeniowo–sterująca umożliwia sterowanie częścią mechaniczną i przetwarzanie zebranych danych pomiarowych z użyciem oprogramowania w środowisku Windows z możliwością analizy chropowatości zarysu (konturu) i topografii powierzchni według norm DIN/ISO oraz tworzyć w sposób automatyczny raporty z przeprowadzonych pomiarów.

W rezultacie materiał uzyskał najmniejsze wartości chropowatości w porównaniu do poprzedników, czyli chłodziwa syntetycznego bez dodatku nanocząstek, a także chłodziwa półsyntetycznego poprzedzającego testy. Dodatkowo można stwierdzić, że wzrost ilości nanocząstek w układzie również wpływa na poprawę klasy chropowatości obrabianego materiału. Jak widać w Tabeli nr 2 stosowanie przez kolejne 6 tygodni chłodziwa z dodatkiem nanocząstek poprawiło parametry chropowatości z 9ej na 10tą klasę.

Tabela 2. Wyniki analizy profilu.

Nr próbki	Nazwa próbki	Data wykonania operacji szlifowania materiału referencyjnego C45	Analiza profilu ¹				Uzyskana klasa chropowatości wg PN-EN ISO 1302:2004 (w zakresie od 1 do 14)
			Ra[μ m]	Ra max [μ m]	Rz [μ m]	Rt [μ m]	
1	emulsja półsyntetyczna - poprzedzająca test	marzec 2024r.	0.640	4.176	4.301	20.931	8 - szlifowanie dokładne
2	emulsja syntetyczna	06.05.2024r. - 3 tydzień testu	0.515	0.787	3.158	5.390	8 - szlifowanie dokładne
3	emulsja syntetyczna z dodatkiem nanocząstek	20.05.2024r. - 5 tydzień testu	0.228	0.913	1.451	4.987	9 - szlifowanie wykończeniowe
4	emulsja syntetyczna z dodatkiem nanocząstek	06.07.2024r. - 11 tydzień testu	0.125	0.390	0.850	4.748	10 - docieranie



Rys. 6. Konturograf – przyrząd do analizy powierzchni i konturu materiału z aktualną kalibracją

¹ Ra - średnia arytmetyczna rzędnych profilu;
Ra max - maksymalna głębokość chropowatości
Rz - najwyższa wysokość profilu chropowatości
Rt - całkowita wysokość profilu

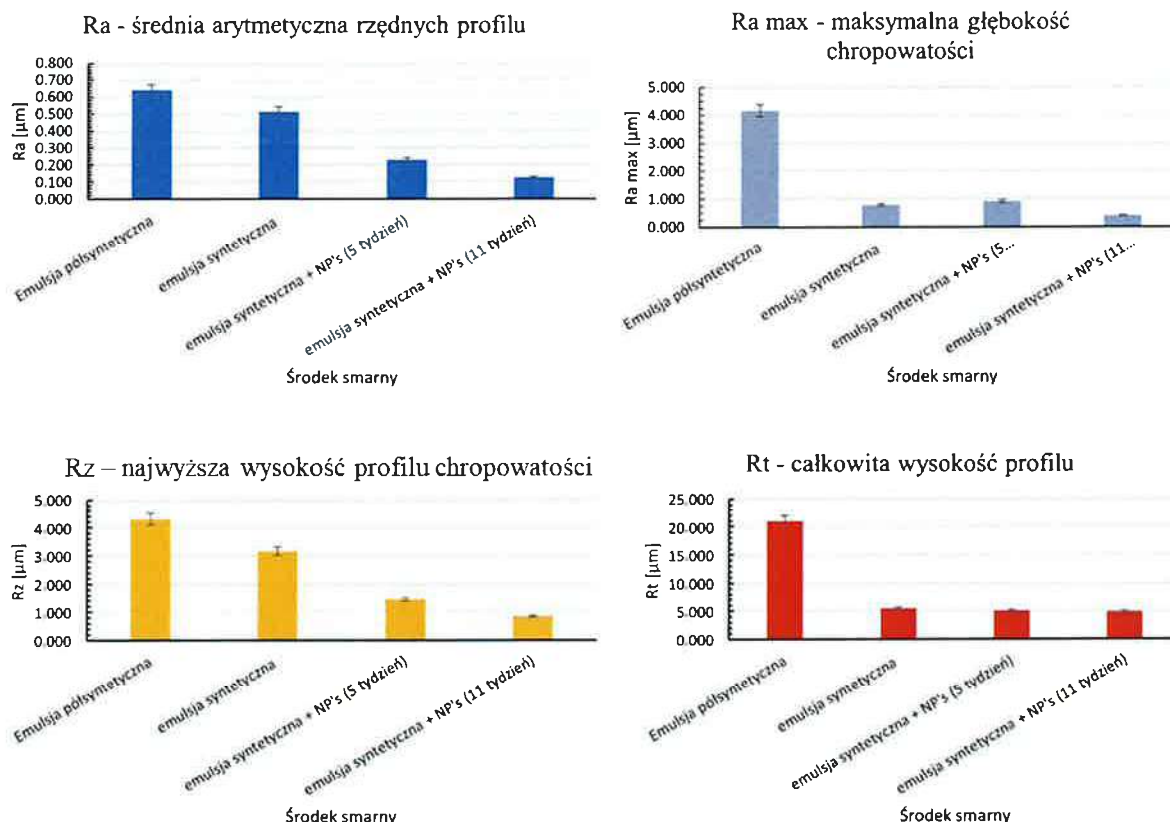
Handwritten signature and initials.

W porównaniu do poprzedniej półsyntetycznej oraz startowej testy syntetycznej emulsji, wyniki pomiarów wskazują na poprawę z ósmej na dziesiątą klasę chropowatości (wg tabeli 3). Emulsja syntetyczna z dodatkiem nanocząstek uzyskała parametry $R_a = 0,125 \mu\text{m}$, a $R_z = 0,85 \mu\text{m}$, co według normy PN-EN ISO 1302:2004 określa rodzaj obróbki dla klasy 10, czyli dla docierania.

Tabela 3. Klasa chropowatości wg normy PN-EN ISO 1302:2004

Klasa chropowatości	R_a	R_z	Rodzaj obróbki
1	80	320	zgrubna obróbka skrawaniem
2	40	160	zgrubna obróbka skrawaniem
3	20	80	dokładna obróbka skrawaniem
4	10	40	dokładna obróbka skrawaniem
5	5	20	wykończeniowa obróbka skrawaniem
6	2.5	10	wykończeniowa obróbka skrawaniem
7	1.25	6.3	szlifowanie zgrubne
8	0.63	3.2	szlifowanie dokładne
9	0.32	1.6	szlifowanie wykończeniowe
10	0.16	0.8	docieranie
11	0.08	0.4	docieranie pastą diamentową
12	0.04	0.2	Honowanie
13	0.02	0.1	Polerowanie
14	0.01	0.05	Polerowanie

Na wykresach rys. 7 przedstawiono wyniki analiz profili chropowatości dla odpowiednich parametrów R_a , $R_a \text{ max}$, R_z oraz R_t .



Rys. 7. Profile chropowatości dla analizowanego materiału referencyjnego C45 przy wykorzystaniu różnego rodzaju emulsji w trakcie szlifowania

Analizy obróbki szlifierskiej metodą obwodowego szlifowania wykonywano dla identycznego materiału stali C45, gdzie stosowano tę samą tarczę jako narzędzie. Należy zaznaczyć, że test porównawczy zarówno dla chłodziwa syntetycznego bez i z dodatkiem nanocząstek przebiegał bez wymiany tarczy szlifierskiej. Należy także wspomnieć, że wymiana tarczy odbywała się przy zatwierdzeniu zużycia narzędzia przez Operatora. Uzyskany wynik testu świadczy o zmniejszonym zużyciu tarczy, a tym samym o przedłużonym czasie jej eksploatacji z 6 do 9 tygodni (1,5 miesiąca na okres ponad 2 miesięcy) w trakcie pracy na chłodziwie syntetycznym wzbogaconym o dodatek w postaci nanocząstek. Stanowi to co najmniej 25 - 30% oszczędności na kosztach zakupów tarcz szlifierskich w porównaniu z dotychczasowym stosowanym półsyntetycznym chłodziwem, a w dodatku otrzymując znaczącą poprawę jakości wykończenia powierzchni. Na zdjęciach rys. 8 przedstawiono uzyskane o wysokiej jakości powierzchnie szlifowane materiału referencyjnego przy pomocy chłodziwa syntetycznego bez i z wzbogaconym dodatkiem w postaci nanocząstek.



Rys. 8. Test porównawczy jakości materiału referencyjnego C45 po szlifowaniu za pomocą:
a) chłodziwa syntetycznego i b) chłodziwa syntetycznego z dodatkiem nanocząstek

Również w trakcie trwania testów szlifowano detale wykonane z materiału NC11LV o twardości 50 HRC. Detale wykorzystywane są w produkcji części motoryzacyjnych z przeznaczeniem do wykrawania blach. Na rys. 9 zaobserwować można różnicę wykończenia powierzchni pomiędzy zastosowaniem emulsji półsyntetycznej (A) a testowanym chłodziwem syntetycznym z dodatkiem nanocząstek (B). Na zdjęciach widać znaczącą poprawę jakości wykończonych powierzchni po obróbce szlifierskiej przy zastosowaniu chłodziwa syntetycznego z dodatkiem nanocząstek.



Rys. 9. Test porównawczy jakości materiału NC11LV po szlifowaniu za pomocą:
(A) chłodziwa półsyntetycznego i (B) chłodziwa syntetycznego z dodatkiem nanocząstek

10. Opinia Operatora:

1. Po napełnieniu maszyny chłodziwem syntetycznym, układ chłodzenia oczyścił się z zalegającego pyłu szlifierskiego.
2. Chłodziwo syntetyczne skuteczniej rozbija grudki pyłu szlifierskiego podczas obróbki, w efekcie pył staje się bardziej „płynniejszy” przez co łatwiej pozbywa się go do separatora na odpad.
3. Czystość tarczy znacząco wzrosła, co wskazuje, że narzędzie nie wchłania aż tak bardzo pyłu szlifierskiego.
4. Żywotność narzędzia - tarczy wzrosła. Przy poprzednim chłodziwie (ECOCOOL 68 CF3) tarcza wymieniana była co 1,5-miesiąca, teraz podczas trwania testów ponad 2-miesiące.
5. Jakość powierzchni szlifowanych już na rzut oka jest zadowalająca.
6. Komfort użytkowania chłodziwa syntetycznego, jest większy niż w porównaniu do poprzedniego półsyntetycznego chłodziwa.

11. WNIOSKI:

1. Przeprowadzone testy udowodniły komfort pracy oraz znaczącą poprawę wykorzystania chłodziwa syntetycznego względem poprzedzającego chłodziwa półsyntetycznego, mając na uwadze czystość maszyn, odbiór pyłu szlifierskiego, czystość i żywotność narzędzia.
2. W dodatku pracując na chłodziwie syntetycznym uzyskano powierzchnie szlifierskie o zadowalającej jakości zgodne z wymaganiami i oczekiwaniami Klienta.
3. Chłodziwo syntetyczne wzbogacone o dodatek w postaci nanocząstek spowodował otrzymanie najwyższej jakości z porównywanych powierzchni szlifierskich materiałów (C45 oraz NC11LV).
4. Ponadto chłodziwo syntetyczne z dodatkiem nanocząstek wpłynęło na zmniejszenie zużycia narzędzi – tarcz szlifierskich – z sześciu aż do dziewięciu tygodni użytkowania w standardowych warunkach pracy szlifierki.
5. Badania wykazały znaczący wpływ zastosowania nanocząstek w chłodziwie syntetycznym, dzięki którym osiągnięto najmniejszą chropowatość materiału po szlifowaniu uzyskując poprawę klasy chropowatości z 8 na 10.
6. Badania potwierdziły również zwiększony efekt poprawy jakości wykonanych powierzchni materiału z 9 na 10 klasę chropowatości wraz z wydłużającym się okresem eksploatacji emulsji syntetycznej wraz z dodatkiem, co związane jest ze wzrostem ilości dodatku w postaci nanocząstek w układzie zbiornika szlifierki.
7. Pomimo zanieczyszczenia olejem obcym, które znacząco wpłynęło na silne skażenie mikrobiologiczne chłodziwa, testowana emulsja odbudowała swoją stabilność, poprawiając parametry fizykochemiczne, a tym samym przedłużając swoją żywotność dzięki dolewkom wyłącznie świeżej emulsji.
8. W czasie testów nie aplikowano środków pielęgnujących, co stanowi dowód na bardzo dobrą stabilność zastosowanego w trakcie testów chłodziwa syntetycznego z dodatkiem nanocząstek.

Podpisy:

Stanisław Hawiesz
Hubanin Kulusz