

KOTNAROWSKI Andrzej

Kierunki rozwoju powłok ochronnych kinematycznych węzłów maszyn

warstwa powierzchniowa, powłoka ochronna,
powłoka adaptacyjna, właściwości tribologiczne,
selektywne przenoszenie, nanocząstki metali

Streszczenie

W artykule omówiono w sposób skrótowy zagadnienia związane z wytwarzaniem powłok ochronnych kinematycznych węzłów maszyn, o korzystnych właściwościach tribologicznych, zapewniających właściwą eksploatację urządzeń technicznych. Omówiono zasady funkcjonowania a także możliwości stosowania powłok adaptacyjnych oraz powłok otrzymywanych z udziałem nanostruktur. Zaprezentowano koncepcję konstituowania tego rodzaju powłok w procesie eksploatacji oraz przedstawiono badania możliwości jej realizacji, przytaczając przykładowe wyniki badań własnych.

DEVELOPMENT DIRECTIONS OF PROTECTIVE COATINGS OF MACHINE KINEMATIC JOINTS

Abstract

The paper presents shortly problems connected with protective coatings of machine kinematic joints generation of advantageous tribological properties assuring proper exploitation of technical equipment. Rules of operation and applications possibilities of adaptative coatings as well as coatings obtained with addition of nanostructures were discussed. A concept of such coatings generation during exploitation process was presented and examinations of this concept practical realisation possibilities were showed with some examples of own examination results.

1. WSTĘP

Własności eksploatacyjne maszyn i urządzeń technicznych w znacznej mierze zależą od właściwości eksploatacyjnych warstw powierzchniowych tworzących je elementów. Własności te ujawniają się w systemie eksploatacji, między innymi pod postacią właściwości tribologicznych. W przypadku kinematycznych węzłów maszyn są one nawet ważniejsze niż własności wytrzymałościowe, antykorozyjne, czy dekoracyjne, których projektowanie i kształtowanie od dawna nie stanowi problemu dla konstruktorów i technologów, w przeciwieństwie do właściwego doboru warstw powierzchniowych optymalnych dla przewidywanych, specyficznych warunków eksploatacji. Musi on być dokonywany z pełną świadomością, że podstawowym celem stosowania warstw powierzchniowych jest zapewnienie prawidłowej eksploatacji urządzeń technicznych i ich elementów w założonym, zwykle jak najdłuższym, okresie czasu – czyli zapobieganie przede wszystkim intensyfikacji procesów zużywania tribologicznego, stanowiących główną przyczynę obniżania trwałości ruchomych urządzeń technicznych.

2. METODY KONSTYTUOWANIA POWŁOK OCHRONNYCH

Konstituowanie powłok ochronnych, w tym powłok zmniejszających opory tarcia i chroniących przed zużyciem współpracujące powierzchnie elementów skojarzeń tribologicznych (tak zwanych powłok niskotarciowych i przeciwzużyciowych) jest głównym celem inżynierii powierzchni. Określenie *inżynieria powierzchni – surface engineering* pojawiło się dopiero w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia w Anglii. Również w tym okresie powstało tam pierwsze Towarzystwo Inżynierii Powierzchni – Surface Engineering Society, przechodząc wraz z upływem czasu od zainteresowania powierzchniowymi aspektami spawalnictwa i natryskiwania cieplnego – do coraz szerszego zakresu metod kształtowania własności warstw powierzchniowych. Podobnie działo się w innych krajach o wysokim stopniu rozwoju techniki, jak: USA, Japonia, Niemcy, Francja, czy ówczesny Związek Radziecki. Doprowadziło to w konsekwencji do obecnej sytuacji, w której opracowywane są intensywnie empiryczne i teoretyczne podstawy konstituowania warstw powierzchniowych, o coraz doskonalszych właściwościach, a nawet grupach własności. Analizując literaturę dotyczącą tego zagadnienia [4, 7] można stwierdzić, że metody wytwarzania warstw powierzchniowych, rozumianych jako warstwy wierzchnie, powłoki lub ich skojarzenia, dzielone są według różnych kryteriów, na przykład zjawisk fizykochemicznych wykorzystanych w ich konstituowaniu, lub stosowanych w tym celu technik wytwarzania. Ze względu na zjawiska fizykochemiczne, rozróżnia się zwykle sześć podstawowych grup: 1) mechaniczne, 2) cieplno-mechaniczne, 3) cieplne, 4) cieplno-chemiczne, 5) chemiczne i elektrochemiczne oraz 6) fizyczne. Można zauważyć, że podział ten nosi wyraźne znamiona dużej umowności, ponieważ trzy pierwsze grupy metod należą również do metod fizycznych. Za pomocą każdej z tych grup metod można wytwarzać różnorodne warstwy powierzchniowe (warstwy wierzchnie i powłoki) o najróżniejszych zastosowaniach, w tym tribologicznych.

Metody konstituowania warstw powierzchniowych na częściach maszyn i innych urządzeń technicznych są dobierane do konkretnych zastosowań. Liczba tych zastosowań, jest bardzo duża i stale rośnie. Z tego powodu liczba powłok,

które muszą być wykorzystywane tylko w obszarze techniki jest również bardzo duża, nawet jeśli ograniczy się ją poprzez dobieranie jednego rodzaju warstwy powierzchniowej do całej grupy zastosowań, podobnych pod względem wymaganych cech tych warstw. Należy zauważyć, że wysoki stopień techniki wytwarzania większości warstw powierzchniowych wpływa w znacznym stopniu nie tylko na bezpośrednie koszty związane z uzyskiwaniem tych warstw, ale również na inne koszty społeczne, związane chociażby z zatruciem środowiska, czy z nadmiernym rozwojem gałęzi przemysłu, produkujących coraz większą liczbę niezbędnych urządzeń technologicznych.

Koszty finansowe związane są, przede wszystkim, z produkcją różnych, bardzo licznych w chwili obecnej na świecie oraz coraz nowszych, urządzeń do tworzenia opracowanych dotąd warstw, a także do warstw, które zostaną opracowane w przyszłości. Ponadto, bez ryzyka popełnienia błędu, można prognozować, że liczba nowych warstw do nowych i starych zastosowań będzie narastać lawinowo.

Poza kosztami finansowymi, rozwój gałęzi przemysłu produkującego urządzenia techniczne do wytwarzania tych warstw wiąże się nierozdzielnie z zagrożeniem ekologicznymi i z kosztami środowiskowymi, ponoszonymi na wszelkiego rodzaju działania proekologiczne podejmowane celem zapobiegania i zniwelowania, wywołanej przez ten rozwój, destrukcji środowiska naturalnego. Wydaje się, że jedynym, pozytywnym w aspekcie krótkoterminowym, skutkiem społecznym będzie związany z rozwojem tego przemysłu wzrost zatrudnienia, który jednak, w dobie coraz powszechniejszej mechanizacji i automatyzacji procesów produkcyjnych, nie będzie zbyt znaczny.

Nasuwa się zatem wniosek, że oprócz opracowywania (w wielu przypadkach bezdyskusyjnie niezbędnych) coraz nowszych, zaawansowanych technicznie metod wytwarzania technologicznych warstw powierzchniowych, wymagających stosowania skomplikowanych, i również w większości nowych lub udoskonalonych urządzeń, część wysiłków naukowców, zgodnie z generalną zasadą, że założeniem twórczej działalności technicznej powinno być dążenie do prostoty rozwiązań, powinna zostać ukierunkowana na dopracowanie i rozwój koncepcji wytwarzania warstw powierzchniowych bezpośrednio w procesie eksploatacji, jako tak zwanych eksploatacyjnych warstw powierzchniowych.

Jest to koncepcja oparta na obserwacji niektórych organizmów żywych, których kończyny wyposażone zostały na drodze ewolucyjnej w stawy, pracujące prawie przez całe życie, a więc nawet dziesiątki lat, bez widocznych objawów zużycia i przy małych oporach ruchu. Dzieje się tak dzięki tworzeniu się i ciągłym odnawianiu na współpracujących powierzchniach elementów stawów powierzchniowych warstw ochronnych minimalizujących opory tarcia, stanowiących doskonały przykład eksploatacyjnych warstw powierzchniowych.

3. POWŁOKI ADAPTACYJNE

Etapem przejściowym na drodze do stosowania ochronnych warstw powierzchniowych, powstających całkowicie w procesie eksploatacji, są także powłoki adaptacyjne, należące do klasy tak zwanych inteligentnych materiałów. Powłoki te nakładane w procesie technologicznym na przyszłe powierzchnie tarcia są tak zaprojektowane, aby ich powierzchniowy skład chemiczny i struktura zmieniały się w funkcji zmian środowiska ich pracy, celem minimalizacji oporów tarcia i zużycia współpracujących elementów [1, 26, 34, 43]. Stanowią one wielofazową strukturę, w której część faz zapewnia wytrzymałość mechaniczną, a reszta jest stałymi środkami smarowymi. Własności chemiczne tej struktury zmieniają się w sposób odwracalny w obszarze kontaktu tarcowego, celem wytwarzania fazy smarnej pod wpływem obciążenia i środowiska pracy. Przykładem takiego rozwiązania jest powłoka o symbolu YSZ/Au/MoS₂/DLC [43], w której wysokie obciążenia są przenoszone przez fazę tlenkową YSZ i fazę diamentopodobną DLC, natomiast smarowanie zapewniają inne fazy, w zależności od temperatury. W temperaturze powyżej 300°C (573 K) smarowanie zapewnia faza Au, w temperaturze poniżej 300°C (573 K) w próżni lub w suchym środowisku faza MoS₂, a w środowisku wilgotnym grafit, powstający z fazy DLC. Inne tego typu powłoki to: Mo₂N/MoS₂/Ag [3], Al₂O₃/DLC/Au/MoS₂ [3], WC/DLC/WS₂ [43], YSZ/Ag/Mo [34], YSZ-Ag-Mo/TiN [36], TiN/Ag [26].

4. POWŁOKI OTRZYMYWANE Z UDZIAŁEM NANONOSTRUKTUR

Obiecujące perspektywy stwarzają, znajdujące się jeszcze w sferze badań rozpoznawczych, metody tworzenia eksploatacyjnych warstw powierzchniowych o korzystnych właściwościach tribologicznych z wykorzystaniem nanostruktur, w tym nanocząstek metali, jako dodatków do środków smarowych [5, 21-25, 27, 45]. Wybór nanocząstek do tego typu zastosowań związany jest z ich szczególnymi właściwościami fizykochemicznymi (omówionymi w rozdz. 1.), wśród których szczególnie duża aktywność powierzchniowa i małe wymiary umożliwiają im tworzenie warstw ochronnych (przede wszystkim o charakterze powłok) na współpracujących tarcowo powierzchniach skojarzeń ruchowych. Taki kierunek doskonalenia właściwości eksploatacyjnych kinematycznych węzłów maszyn i urządzeń potwierdzają wyniki eksperymentów, na razie jeszcze nielicznej grupy badaczy zajmujących się tą problematyką. Przeświadczenie o celowości stosowania nanostruktur, w tym nanocząstek metali, wynika z kilku intuicyjnych założeń dotyczących ich własności, które także znajdują swoje potwierdzenie empiryczne [32]. Najważniejszą własnością nanostruktur w kontekście ich użycia jako dodatków do środków smarowych (przede wszystkim olejów) jest ich zdolność do tworzenia w olejach trwałych układów koloidalnych – zoli. Sposobem na zwiększenie tej zdolności w przypadku nanocząstek metali jest ich powleczenie warstewką odpowiednio dobranych cząsteczek związków organicznych (związków powierzchniowo czynnych), zbudowanych z części (grupy) o charakterze polarnym i długiego łańcucha alkilowego. Grupa polarna powinna mieć silne właściwości chemisorpcyjne umożliwiające trwałe połączenie cząsteczek związku powierzchniowo czynnego z nanocząstką metalu. Natomiast łańcuch alkilowy powinien mieć tak dobraną długość i strukturę, aby zapewnić dobrą rozpuszczalność tych nanocząstek w oleju smarowym i powstanie zolu liofilowego. Proces powlekania jest najefektywniejszy, jeśli nie jest wykonywany na gotowych nanocząstkach metalu, lecz podczas ich

wytwarzania. Najczęściej stosowana jest metoda polegająca na redukcji soli danego metalu lub na rozkładzie cieplnym jego organometalicznych prekursorów w obecności odpowiedniej substancji powlekającej. Jako te substancje stosuje się głównie alkilotiole o długich łańcuchach [28], kwas oleinowy [32] i aminy [45]. Stwierdzono na przykład, że nanocząstki miedzi powleczone warstwą organiczną (dialkilditiofosforanu) łatwo ulegają homogenicznemu rozproszeniu w popularnych rozpuszczalnikach niepolarnych i w olejach mineralnych, tworząc przejrzyste roztwory przy stężeniach masowych rzędu 1%. Roztwór tych nanocząstek w oleju parafinowym pozostaje stabilny (nanocząstki nie ulegają wydzieleniu na skutek oddziaływań grawitacyjnych) przez okres wielu miesięcy w temperaturze otoczenia, a w temperaturze 40°C (413 K) w ciągu 3 dni. Ze względu na swe małe rozmiary i zdolność do tworzenia trwałych, homogenicznych roztworów nanocząstki łatwo docierają z olejem smarowym do strefy tarcia, gdzie, dzięki swej dużej energii powierzchniowej, są chętnie adsorbowane przez współpracującą powierzchnie.

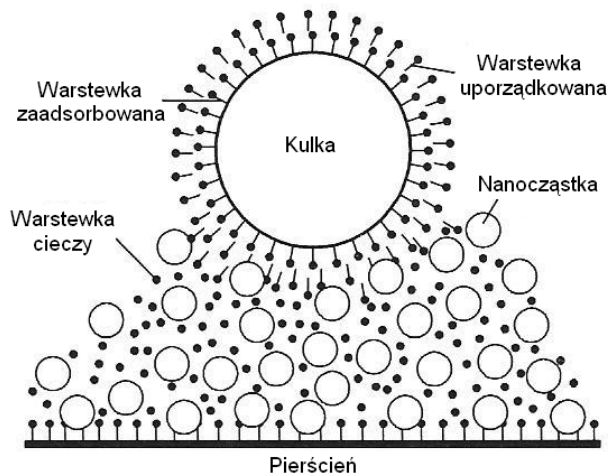
5. MECHANIZMY ODDZIAŁYWANIA NANONOSTRUKTUR NA PRZEBIEG PROCESÓW TARCIA

Wyróżnia się dwie podstawowe grupy mechanizmów oddziaływania nanocząstek na przebieg procesu tarcia [27]. Pierwsza obejmuje mechanizmy związane z bezpośrednim wpływem nanocząstek na poprawę charakterystyk tribologicznych węzła tarcia. Należy do nich działanie zawartych w środku smarowym nanocząstek, jak kulek łożyskowych, pośredniczących w tarcu pomiędzy współpracującymi powierzchniami. Występowaniu tego zjawiska sprzyja tworzenie przez nanocząstki homogenicznych układów dyspersyjnych. Nanocząstki powinny mieć także wystarczającą wytrzymałość mechaniczną (ze względu na występujące w mikrostrykach lokalne naciski, wywołane zewnętrznym obciążeniem węzła tarcowego) i dostateczną odporność cieplną na lokalne wzrosty wartości temperatury [32]. Potwierdzają to badania dotyczące takich dodatków do olejów, jak: nanocząstki diamentowe w oleju parafinowym [37] oraz w olejach silnikowym i bazowym [46]; nieorganiczne, fulerenopodobne nanocząstki (supramolekuły) WS₂, MoS₂ [40]; nanocząstki CuO i TiO₂ w olejach silnikowym i bazowym [46]; nanocząstki CuO, ZrO₂ i ZnO, CaCO₃ w polialfaolefinie [13, 14, 49]; nanocząstki CuO w oleju silnikowym i bazowym [46]; nanocząstki węglowe o strukturze koncentrycznie warstwowej (tzw. nanocebunki węglowe w polialfaolefinowym oleju bazowym [17, 18]. Do pierwszej grupy mechanizmów należy również tworzenie przez nanocząstki [2], zwłaszcza metali miękkich (miedzi, srebra, ołowiu, bizmutu), cienkich warstewek ochronnych (warstw granicznych) na powierzchniach tarcia [8, 9, 19, 45]. Według hipotez dotyczących tego mechanizmu nanocząstki miękkich metali zawarte w środku smarowym mogą osadzać się na powierzchniach tarcia, tworząc warstewki metaliczne, zmniejszające (przenoszące) naprężenia styczne w styku tarcowym oraz wyrównujące mikrouszkodzenia tych powierzchni poprzez wypełnianie ubytków i zmniejszanie mikrowystępów. W efekcie chropowatość staje się minimalna, co sprzyja wyzwalaniu naprężeń, redukcji tarcia oraz przeciwdziałania zużyciu. Tego rodzaju system tribologiczny uzyskuje również zdolność samokompensacji zużycia [32].

Druga grupa mechanizmów wpływania przez nanocząstki (również nanocząstki metali) na przebieg procesów tribologicznych związana jest z ich wtórnym oddziaływaniem na powierzchnie tarcia. Polegać może ono na kompensowaniu przez nanocząstki ubytków masy współpracujących elementów, spowodowanych, na przykład, mikrouszkodzeniami adhezyjnymi [29]. Ponadto nanocząstki, zwłaszcza o większej twardości, mogą działać jak ścierniwo, powodując polerowanie współpracujących powierzchni i redukcję ich chropowatości [47].

Duże nadzieje związane są także z nanocząstkami stopów metali, zwłaszcza metali o niskiej temperaturze topnienia i dlatego stają się one ostatnio przedmiotem intensywnych badań w związku z możliwościami ich wykorzystania w różnych dziedzinach techniki a między innymi w tribologii [11, 12, 15, 16, 20, 30, 32, 41, 44, 50].

Interesujący jest, przedstawiony na rysunku 2.6, model fizyczny smarowania za pomocą oleju z dodatkiem nanocząstek, zaproponowany przez zespoły M. Shena [42] i J. Luo [31] – dla skojarzenia ślizgowego nieruchomej kulki z obracającą się rolką – na podstawie badań takich warstewek (filmów) smarowych, jak: warstewki hydrodynamiczne, uporządkowane warstewki cieczy (na skutek oddziaływań powierzchniowych) i warstewki zaadsorbowane (graniczne). Podczas smarowania elastohydrodynamicznego najważniejszą rolę odgrywa dynamiczna warstwa cieczy, a oddziaływanie warstewki zaadsorbowanej i uporządkowanej warstewki cieczy są wówczas nieistotne. Gdy zanika efekt elastohydrodynamiczny, zanika również dynamiczna warstwa cieczy zaś główną rolę w procesie smarowania zaczyna odgrywać warstewka zaadsorbowana, a przede wszystkim uporządkowana warstewka cieczy. Natomiast w smarowaniu granicznym uczestniczą tylko warstewki graniczne zaadsorbowane na powierzchniach współpracujących tarciowo elementów. Zawarte w cieczy nanocząstki łatwo penetrują strefę tarcia, dzięki czemu, przenosząc zewnętrzne obciążenie węzła tribologicznego i rozdzielając zarazem współpracujące powierzchnie, odgrywają dominującą rolę w redukcji tarcia i zużycia.



Rys. 1. Model fizyczny oddziaływania nanocząstek w strefie tarcia łożyska tocznego [31, 42]

6. POWŁOKI WYTWARZANE W FAZIE EKSPLOATACJI SKOJARZEŃ TRIBOLOGICZNYCH

Należy zauważyć, że poza znajdującymi się obecnie w sferze badań początkowych metodami wykorzystania nanostruktur w ogóle, a nanocząstek metali w szczególności, istnieje już opracowany i stosowany w technice sposób konstituowania warstw powierzchniowych w procesach eksploatacji, jako eksploatacyjnych warstw powierzchniowych, przyczyniających się do zmniejszenia tarcia i zużycia elementów współpracujących w skojarzeniach tribologicznych. Stosowanie tego sposobu nie wymaga rozwoju całych gałęzi przemysłu, wytwarzających niezbędne urządzenia technologiczne. Niestety, jak dotąd takie technologie nie są rozwijane i nie znajdują szerszego zastosowania, co wiąże się z brakiem odpowiednich środków na badania i skutkuje, między innymi, brakiem zainteresowania naukowców.

Tym sposobem uzyskiwania eksploatacyjnych warstw ochronnych jest realizacja w styku tarciovym zjawiska bezzużyciowego tarcia, zwanego też od nazwiska jednego z odkrywców zjawiskiem Garkunowa. Zjawisko to, w najogólniejszym ujęciu, polega na funkcjonowaniu systemu tribologicznego w warunkach bezzużyciowego tarcia – stanu charakterystycznego dla, zasygnalizowanych wyżej, stawów organizmów żywych (od stawonogów poczynając a na ssakach kończąc), które są systemami tribologicznymi zamkniętymi, dobrze izolowanymi od wpływów zewnętrznych [10]. Na przykład w ludzkim stawie biodrowym kulista główka kości udowej, pokryta warstewką miękkiej chrząstki, współpracuje z panewką pokrytą analogiczną warstewką. Obydwa te elementy smarowane są dodatkowo cieczą synowialną (mazią stawową) [6, 33, 48]. W wyniku współpracy miękkiej powierzchni z miękką, rzeczywista powierzchnia kontaktu odpowiada niemalże powierzchni nominalnej. Dzięki temu obciążenia zewnętrzne stawu rozkładają się w jego wnętrzu równomiernie na całą powierzchnię styku współpracujących elementów i nacisk jednostkowy nie przekracza dopuszczalnych wartości nawet w najbardziej obciążonych węzłach, jakimi są stawy biodrowe, zapewniając ich długie funkcjonowanie bez objawów zużycia. Równocześnie opory tarcia są minimalizowane dzięki tarcu płynnemu, jakie zapewnia smarowanie adaptacyjne za pomocą cieczy synowialnej o lepkości dostosowującej się do obciążenia. Zjawiska te przebiegają w warunkach znacznych obciążeń statycznych i dynamicznych (skoki, zbieganie ze schodów, gdy obciążenia maksymalne przewyższają w skrajnych przypadkach nawet dziesięciokrotnie ciężar ciała) oraz w szerokim zakresie względnych prędkości poślizgu, od stanu spoczynku poczynając. Przy normalnej prędkości chodu rzędu 1,5 m/s względna prędkość poślizgu współpracujących elementów stawu wynosi $0,05 \div 0,1$ m/s, przy czym wykonują one w ciągu roku średnio $1 \div 2,5$ milionów cykli. Współczynnik tarcia współpracujących elementów stawów zdrowego człowieka wynosi od 0,001 do 0,03 [33].

W technice bezzużyciowe tarcie, w wyniku tak zwanego selektywnego przenoszenia, zaobserwowano przypadkowo po raz pierwszy w połowie lat pięćdziesiątych (w 1964 roku zostało zarejestrowane w ZSRR jako odkrycie nr 41 z 12.11.56) w niektórych węzłach kinematycznych samolotu IŁ: w smarowanych mieszaniną spirytusu z gliceryną, wysokoobciążonych węzłach tarcia podwozia, w których stal współpracowała z brązem, oraz w smarowanych smarem zawierającym miedź stalowych połączeniach przegubowo-śrubowych [10]. Wykryto je również [38, 39] w łożyskowaniach sprężarek, stosowanych w chłodziarkach domowych, które pracują bezawaryjnie i bez oznak zużycia dziesiątki lat w bardzo ciężkich warunkach (ciągłe uruchomienia i zatrzymania, drgania). Tworząca się samoistnie w tych skojarzeniach cienka warstewka miedzi o specyficznych, dzięki nasyceniu wakansami, właściwościach (quasi-ciecz), chroni trące po sobie elementy przed zużyciem i zapewnia bardzo małe opory ruchu. Występujące tu zjawisko bezzużyciowego tarcia przebiega na tej samej zasadzie, na jakiej zachodzi ono w stawach zwierząt (współpraca miękkiego elementu z miękkim, z udziałem cieczy smarującej).

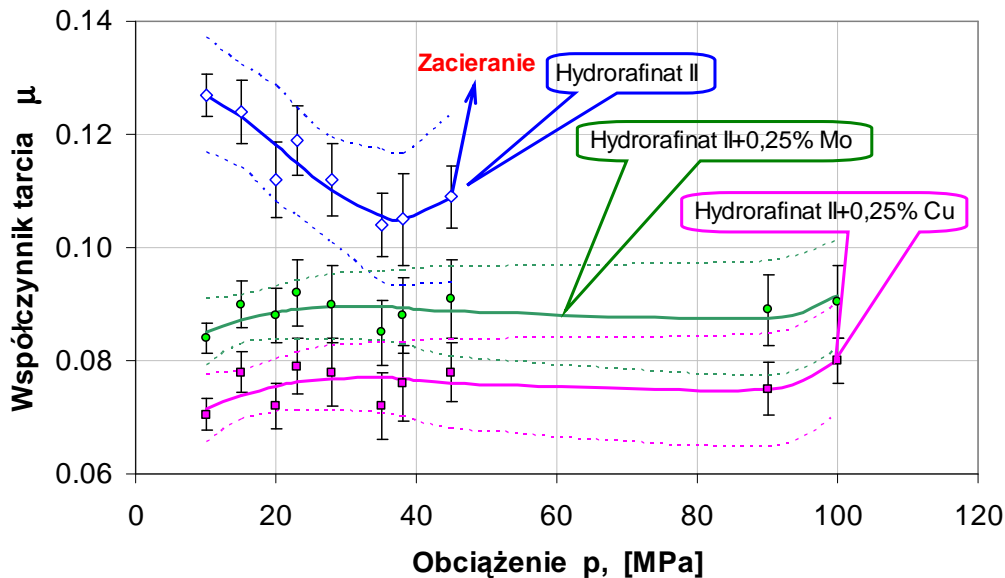
Zjawisko selektywnego przenoszenia jest również zapewne powodem długowieczności tych zegarów mechanicznych, które nie posiadając panewek mineralnych pracują bezawaryjnie po kilkadziesiąt, a nawet więcej lat. W mechanizmach takich zegarów (większych budzików, zegarów stojących i wiszących) stalowe osie kół zębatych, wychwyty, koła wychwytowe i balansy łożyskowane są w panewkach, wykonanych bezpośrednio w płytach mechanizmów z mosiądzu i smarowane okresowo za pomocą lekkiego oleju mineralnego. Zużycie takich łożyskowań jest w krótszych okresach czasu (rzędu kilku do kilkunastu lat) niezauważalne mimo bardzo dużych, w porównaniu z maszynowymi, luzów

względnych i znacznych nacisków jednostkowych. Podobnie jest ze zużyciem kół zębatych, wykonywanych na ogół z mosiądzu i współpracujących z nimi stalowych zębików.

7. BADANIA MOŻLIWOŚCI WYTWARZANIA POWŁOK W FAZIE EKSPLOATACJI

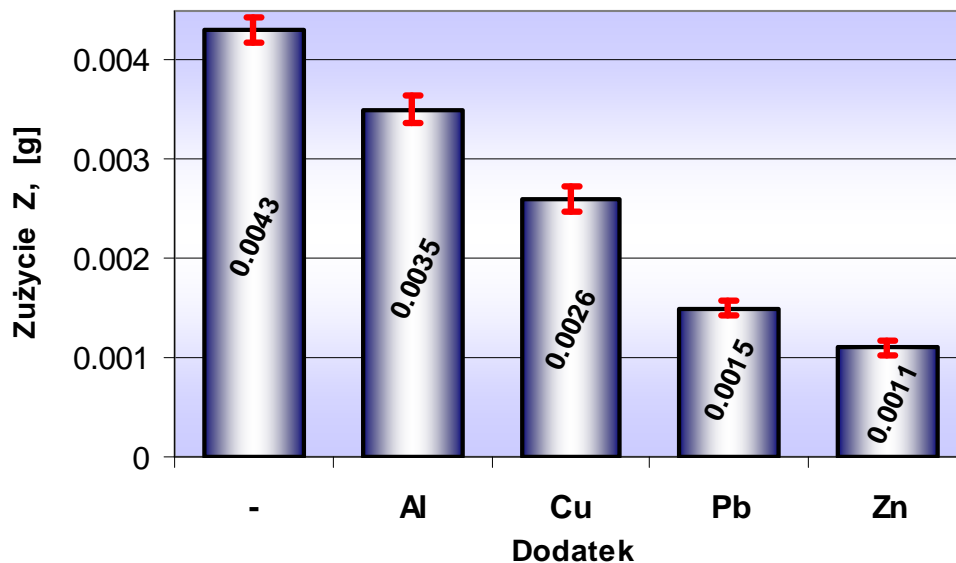
Badania możliwości wytwarzania powłok eksploatacyjnych o korzystnych własnościach tribologicznych – jako powłok przyszłości – są prowadzone przez autora w Instytucie Eksploatacji Pojazdów i Maszyn na Wydziale Mechanicznym Politechniki Radomskiej. Wyniki tych badań są obiecujące i świadczą zarówno o możliwości wytwarzania tego typu powłok w procesie eksploatacji, jak i o korzystnym wpływie modyfikacji w tym celu olejów smarowych za pomocą dodatku nanocząstek metali.

Na przykład, modyfikacja oleju bazowego (Hydrorafinat II), stosowanego do komponowania olejów smarowych, zarówno za pomocą dodatku 0,25% nanocząstek miedzi (wagowo), jak i dodatku takiej samej ilości nanocząstek molibdenu spowodowała wyraźne zmniejszenie oporów tarcia w funkcji obciążenia węzła tarcia, co dokumentuje charakterystyka, przedstawiona na rysunku 2 [23].



Rys. 2. Wpływ obciążenia p na współczynnik tarcia μ dla skojarzenia stali C45 i SW7M, smarowanego: olejem bazowym Hydrorafinat II bez dodatku, olejem Hydrorafinat II z dodatkiem 0,25% nanoproszku Cu lub olejem Hydrorafinat II z dodatkiem 0,25% nanoproszku Mo (przebiegi charakterystyk aproksymowano wielomianami 3. stopnia) [23]

Modyfikacja olejów smarowych za pomocą nanocząstek metali wywołuje również istotne zmniejszenie intensywności zużywania, współpracujących tarciowo elementów węzłów kinematycznych, co dokumentują charakterystyki, przedstawione na rysunku 3 [23].



Rys. 3. Porównanie zużycia skojarzeń stal 45 - stal 45, współpracujących w warunkach ruchu posuwisto-zwrotnego, smarowanych olejem bazowym Hydrorafinat II bez dodatku oraz z dodatkiem mikroproszków: Al, Cu, Pb lub Zn (o udziale masowym 0,03%) [23]

8. WNIOSKI

Bardzo duże zróżnicowanie metod wytwarzania warstw powierzchniowych i dążenie do ich jak najlepszego dostosowywania do poszczególnych zastosowań eksploatacyjnych prowadzi do nadmiernego wzrostu kosztów wytwarzania elementów trących skojarzeń kinematycznych urządzeń technicznych, w tym różnorodnych środków transportu, stosowanych w logistyce.

Problem ten może zostać w przyszłości przewyżczony dzięki wdrażaniu koncepcji wytwarzania tribologicznych warstw (powłok) ochronnych w początkowym okresie eksploatacji urządzeń technicznych, zwłaszcza jeśli warstwy te będą miały własności samoregeneracyjne.

Etapem pośrednim są wdrażane obecnie na świecie powłoki adaptacyjne, dostosowujące swoje właściwości tribologiczne do zmiennych warunków eksploatacji.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Aouadi S.M. et al.: Tribological investigation of adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag coatings with high sulfur content. *Surface and Coatings Technology* 2009, Vol.203, p. 1304÷1309.
- [2] Atnafu N.D., Belk J.H., Nobles O.M.: Modification of sheet metal forming fluids with dispersed nanoparticles for improved lubrication. *Wear* 2009, Vol. 267, Issues 5-8, p. 1220÷1225.
- [3] Baker C.C., Hu J.J., Voevodin A.A.: Preparation of Al₂O₃/DLC/Au/MoS₂ chameleon coatings for space and ambient environments. *Surface and Coating Technology* 2006, Vol. 201, Issue 7, p. 4224÷4229.
- [4] Burakowski T.: *Areologia*. Wyd. Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2007, 260 s.
- [5] Chinas-Castillo F., Spikes H.A.: Mechanism of action of colloidal solid dispersions. *Journal of Tribology* 2003, Vol. 125, No. 3, p. 552÷557.
- [6] Crockett R.: Boundary lubrication in natural articular joints. *Tribology Letters* 2009, Vol. 35, No. 3, p. 77÷84.
- [7] Dobrzański L.A.: *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*. WNT, Gliwice – Warszawa 2002, 1500 s.
- [8] Douglas F. et al.: Silver, gold and the corresponding core shell nanoparticles: synthesis and characterization. *Journal of Nanoparticle Research* 2008, Vol. 10, Supplement 1, p. 97÷06.
- [9] Emge E., Karthikeyan S., Rigney D.A.: The effects of sliding velocity and sliding time on nanocrystalline tribolayer development and properties in copper. *Wear* 2009, Vol. 267, Issues 1-4, p. 562÷567.
- [10] Garkunov D. M. : *Tribotechnology: Wear and No-wear*. 4th ed. MAA Publishing House, Moscow 2001 (in Russian).
- [11] Gonzalez C.M., Liu Y., Scaiano J.C.: Photochemical strategies for the facile synthesis of gold-silver alloy and core-shell bimetallic nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* 2009, Vol. 113, Issue 27, p. 11861÷11867.
- [12] Guo S., Dong S., Wang E.: Raspberry-like hierarchical Au/Pt nanoparticle assembling hollow spheres with nanochannels: An advanced nanoelectrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Physical Chemistry C* 2009, Vol. 113, Issue 14, p. 5485÷5492.
- [13] Hernández Battez A. et al.: Wear prevention behaviour on nanoparticle suspension under extreme pressure conditions. *Wear* 2007, Vol. 263, Issues 7-12, p 1568÷1574.
- [14] Hernández Battez A. et al.: CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. *Wear* 2008, Vol. 265, Issues 3-4, p. 422÷428.
- [15] Hewa-Kasakarage N.N., Gurusinghe N.P., Zamkov M.: Blue-shifted emission in CdTe/ZnSe heterostructured nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C* 2009, Vol. 113, Issue 11, p. 4362÷4368.
- [16] Hwang B.J. et al.: Size and alloying extent dependent physiochemical properties of Pt- Ag/C nanoparticles synthesized by the ethylene glycol method. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, Vol. 112, Issue 7, p. 2370÷2377.
- [17] Joly-Pottuz L. et al.: Anti-wear and friction reducing mechanisms of carbon nano-onions as lubricant additives. *Tribology Letters* 2008, Vol. 30, No. 1, p. 69÷80.
- [18] Joly-Pottuz L. et al.: Diamond-derived carbon onions as lubricant additives. *Tribology International* 2008, Vol. 41, Issue 2, p. 69÷78.
- [19] Kang X. et al.: Synthesis and tribological property study of oleic acid-modified copper sulfide nanoparticles. *Wear* 2007, Vol. 265, Issues 1-2, p. 150÷154.
- [20] Kim H.Y. et al.: Design of robust and reactive particles with atomic precision: 13Ag-Ih and 12Ag-1X (X = Pd, Pt, Au, Ni, or Cu) core-shell nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* 2009, Vol. 113, Issue 35, p. 15559÷15564.
- [21] Kotnarowski A.: Examination of Selective Transfer Phenomenon. In: *Mechatronic Systems and Materials II. Solid State Phenomena* 2009, Vol. 144, p. 279÷284.
- [22] Kotnarowski A.: Selective Transfer Phenomenon in Copper-Steel Tribological Systems. *Solid State Phenomena* 2009, Volume 147-149, p. 558÷563.
- [23] Kotnarowski A.: Konstytuowanie warstw ochronnych z nanoproszków miedzi i molibdenu w procesach tribologicznych. *Monografia Nr 136*. Wyd. Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 184 s.
- [24] Kotnarowski A.: Examination of Selective Transfer Phenomenon. *Solid State Phenomena*, 2009, Vol. 144, p. 279÷284.
- [25] Kotnarowski A.: Tribological Properties of Oils Modified with the Addition of Metal Nanoparticles. *Solid State Phenomena*, 2006, Vol.113, p. 393÷398.
- [26] Köstenbauer H. et al.: Tribological properties of TiN/Ag nanocomposite coatings. *Tribology Letters* 2008, Vol. 30, No. 1, p. 53÷60.
- [27] Lee K. et al.: Understanding the role of nanoparticles in nano-oil lubrication. *Tribology Letters* 2009, Vol. 35, No. 2, p.127÷131.

- [28] Li B. et al.: Tribochemistry and antiwear mechanism of organic-inorganic nanoparticles as lubricant additives. *Tribology Letters* 2006, Vol. 22, Issue 1, p. 79÷84.
- [29] Liu G. et al.: Investigation of the mending effect and mechanism of copper nano-particles on a tribologically stressed surface. *Tribology Letters* 2004, Vol. 17, No. 4, p. 961÷966.
- [30] Liu Q. et al.: Synthesis of CuPt nanorod catalysts with tunable lengths. *Journal of the American Chemical Society* 2009, Vol. 131, Issue 16, p. 5720÷5721.
- [31] Luo J., Wen S., Huang P.: Thin film lubrication. Part I. Study on the transition between EHL and thin film lubrication using a relative optical interference intensity technique. *Wear* 1996, Vol. 194, Issues 1-2. p. 107÷115.
- [32] Martin J.M., Ohmae N. (ed.): *Nanolubricants*. John Wiley and Sons Ltd. 2008, 234 p.
- [33] Moore D.: *Principles and Applications of Tribology*. Pergamon Press, Oxford 1975, 388 p.
- [34] Muratore C., et al.: Tribology of adaptive nanocomposite yttria-stabilized zirconia coatings containing silver and molybdenum from 25 to 700 °C. *Wear* 2006, Vol. 261, p. 797÷805.
- [35] Muratore C., Hu J.J., Voevodin A.A.: Tribological coatings for lubrication over multiple thermal cycles, *Thin Solid Films* 2009, Vol. 202, Issue 8, p. 957÷962.
- [36] Nanotechnology. Shaping the World Atom by Atom. The report prepared under the guidance of NSTC/CT. WTEC Hyper-Librarian, 1999.
- [37] Peng D.X. et al.: Tribological properties of diamond and SiO₂ nanoparticles added in paraffin. *Tribology International* 2009, Vol. 42, Issue 6, p. 911÷917.
- [38] Polyakov A. A.: No wear due to friction based on coherent inter-action of dislocations and vacancies. *No - wear Effect and Tribotechnologies*, no. 1, 1992, p. 13.
- [39] Polyakov A. A., Ruzanov F. I.: *Friction on the Basis of Self-organization*. Ed. Nauka, Moscow 1992 (in Russian).
- [40] Rapoport L. et al.: Mechanism of friction of fullerenes. *Industrial Lubrication and Tribology* 2002, Vol. 54, Issue 4, p. 171÷176.
- [41] Sanchez S.I. et al.: Structural characterization of Pt-Pd and Pd-Pt core-shell nanoclusters in atomic resolution. *Journal of the American Chemical Society* 2009, Vol. 131, Issue 24, p. 8683÷8689.
- [42] Shen M., Luo J., Wen S.: The tribological properties of oils added with diamond nano-particles. *Tribology transactions* 2001, Vol. 44, Issue 3, p. 494÷498.
- [43] Voevodin A.A., Zabinski J.S.: Smart nanocomposite coatings with chameleon surface adaptation in tribological applications. In: *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 155, p. 1÷8. Publisher: Springer Netherlands 2004.
- [44] Wang. W., Zhu W., Xu H.: Monodisperse, mesoporous Zn_xCd_{1-x}S nanoparticles as stable visible-light-driven photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, Vol. 112, Issue 43, p. 16754÷16758.
- [45] Wang B. et al.: Tribological investigation of oleic acid modified copper nanoparticles. *Journal of Beijing Jiaotong University* 2006, Vol. 30, Issue 3, p. 43.
- [46] Wu Y.Y., Tsui W.C., Liu T.C.: Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives. *Wear* 2007, Vol. 262, Issues 7-8, p. 819÷825.
- [47] Xu T., Zhao J., Xu K.: The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1996, Vol. 29, Issue 11, p. 2932÷2937.
- [48] Zappone B. et al.: Molecular aspects of boundary lubrication by human lubricin: Effect of disulfide bonds and enzymatic digestion. *Langmuir* 2008, Vol. 24, Issue 4, p. 1495÷1508.
- [49] Zhang M. et al.: Performance of anti-wear mechanism of CaCO₃ nanoparticles as a green additive in poly-alpha-olefin. *Tribology International* 2009, Vol. 42, Issue 7, p. 1029÷1039.
- [50] Zhou C. et al.: First-principles study on water and oxygen adsorption on surface of indium oxide and titanium tin oxide nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, Vol. 112, Issue 36, p. 14015÷14020.