

Súrlódó alkatrészek határrétegébe épülő cirkónium-dioxid nanorészecskék tribológiai rendszerre gyakorolt hatásának kísérleti vizsgálata

Experimental investigation of the effect of zirconium dioxide nanoparticles embedded in the boundary layer of frictional components on the tribological system

MARSICKI Márk¹, SZABÓ Ádám István¹

¹Széchenyi István Egyetem, Járműhajtás Technológia Tanszék, 9026 Győr, Egyetem tér 1., szabo.adam@sze.hu

Abstract

Today's modern engine lubricant must meet increasing demands to satisfy the needs of the distributor and the customer. To improve the properties of oils, experiments with nanoparticles and the investigation of their tribological effects have become widespread, providing insight into the impact of nanoparticles on oil. The present research examines the incorporation of surface-activated ZrO₂ nanoceramics into the boundary layer using Group III-type base oil by increasing temperature and additive concentration.

Keywords: tribology, zirconia, nanoparticle, boundary layer, additive

Kivonat

A mai korszerű motorolajoknak egyre nagyobb igényeknek kell megfelelnie, a forgalmazó és a vevő igényeinek kielégítése érdekében. Az olajok tulajdonságainak javítására elterjedté váltak a nanorészecskékkel való kísérletezések és ezek tribológiai hatásainak vizsgálata, mivel ezzel betekintés kapható a nanorészecskék olajra gyakorolt hatásaiba. Jelen kutatás a felületaktivált ZrO₂ nanokerámia határrétegbe való beépülését vizsgálja Group III típusú alapolajat használva, hőmérséklet és adalékkoncentráció együttes növelésével.

Kulcsszavak: tribológia, cirkónium-dioxid, nanorészecske, határréteg, adalék

1. BEVEZETÉS

A járműiparban fontos szerepet játszik a járművek károsanyag kibocsátása, amelyhez nagymértékben hozzájárul a megfelelő motorolaj kiválasztása. A megfelelő motorolaj kiválasztásával a súrlódási értékek csökkenthetők, ezáltal a károsanyag kibocsátás is vele együtt csökken, mivel kevesebb az energiaigény. Mindemellett az érintkező alkatrészek kopásának mértéke is csökkenthető a megfelelő motorolaj kiválasztásával. Emiatt fontos szerepet kap a motorolajok tribológiai vizsgálata, mellyel betekintés kapható a motorolaj alkatrészekre gyakorolt hatásaiba.

Az alapolajok önmagukban nem képesek kielégíteni az olajjal szembeni elvárásokat. Az alapolaj tulajdonságainak növelése érdekében különböző adalékokat adnak hozzá az alapolajhoz, mellyel a kenőolaj tribológia tulajdonságait képesek javítani. Ahogy az élet számos területén, a járműiparban is egyre elterjedtebbé válnak a nanotechnológiai megoldások, melyekből számos tudományos folyóirat és cikk került publikálásra. A nanorészecskék lehetséges motorolaj-adalékként képesek az olajban való homogenizálás után csökkenteni a súrlódást. Továbbá megóvják a felületeket úgy, hogy a felületen nanorészecskében dús tribofilm réteget hoznak létre, ezzel csökkentve a súrlódó alkatrészek kopását.

2. NANORÉSZECSKÉK TRIBOLÓGIAI HATÁSAI KENŐOLAJOKBAN ALKALMAZVA

A nanorészecskék működésében különböző hatásmechanizmusok figyelhetők meg az érintkező felületek között. A gömb alakú nanorészecskék gördüléssel képesek segíteni az érintkező felületek

elmozdulását egymáson, ezzel csökkentve a fém-fém érintkezések nagyságát és védik a felületet. Bizonyos nanorészecskék képesek a határreteg képződése közben beépülni abba, az érintkező felületeken bevonatot képezni. Ez a bevonat jellemzően magas keménységű és kopásállóságú réteggként csökkenti a kopást. Továbbá a nanorészecskék megváltoztathatják az alkatrészek felületi érdességét. Egyes nanorészecskék polírozó hatást mutatnak, mely során a felületi érdesség csúcsait letörik, eltávolítják. Más nanorészecskék pedig a felületi érdesség árkait töltik fel. Mindkét hatás csökkenti a felületi érdesség nagyságát [1].

A cirkónia nanorészecskéket a tribológiai kutatások különféle alkalmazásaiban meg lehet találni. Alkalmazhatóságukat kenőolaj- és kenőzsír adalékként már számos kutatás vizsgálta, bizonyították a súrlódásra és kopásra gyakorolt jótékony hatásokat [2]. Hernandez Battez és társai ZrO_2 , ZnO és CuO nanorészecskék tribológiai tesztelését végezték el PAO 6 típusú olajban. Az eredmények azt mutatták, hogy a nanorészecskék PAO 6 típusú olajhoz adásával a kopási és súrlódási paraméterek értékei javuló tendenciát mutattak és a legjobb hatásfokozást a 0,5 tömegszázalékos ZrO_2 és ZnO olajok szolgáltatták [3]. Az alapolajhoz hozzáadott ZrO_2 nanorészecske tribofilm képződését Steven Thrush vizsgálta, mely során több mérési sorozatot végeztek el különböző hőmérsékleten 50, 75 és 100 °C hőmérsékleten, 2 órás mérés során. Megállapították, hogy a magasabb hőmérséklet, ugyanazon nanorészecske koncentrációval az alapolajban, az olajfilm réteg növekedésének sebességét és robusztusságát eredményezi. Ezenfelül a kezdeti szakaszban érte el az olajfilm réteg a legnagyobb vastagságot 50 és 75 °C hőmérsékleten, majd a réteg vékonyodásnak indult. A 100 °C hőmérsékleten végzett mérés esetében a tribofilm maximális vastagságának elérése gyorsabban történt, mint az alacsonyabb hőmérsékleten történő mérések esetében és standard vastagság mutatkozott. Ezután a 75 °C hőmérsékleten végzett mérést megismételték a koncentráció növelésével és hasonló eredményre jutottak, mint a 100 °C mérés esetében, kisebb koncentrációval. Így arra lehet következtetni, hogy a hőmérséklet és a koncentráció növelése nagymértékű hatása van a tribofilm képződésre és az abba beleépülő nanorészecskék mennyiségére [4].

Jelen kutatás célja a felületaktivált cirkónium-dioxid nanorészecskék tribofilmbe épülésének fokozása az üzemi hőmérséklet és az alkalmazott nanorészecske-koncentráció növelésével; az így kialakult felület tribológia hatásainak vizsgálata.

3. VIZSGÁLATOK SORÁN HASZNÁLT BERENDEZÉSEK, MÉRÉSI PARAMÉTEREK

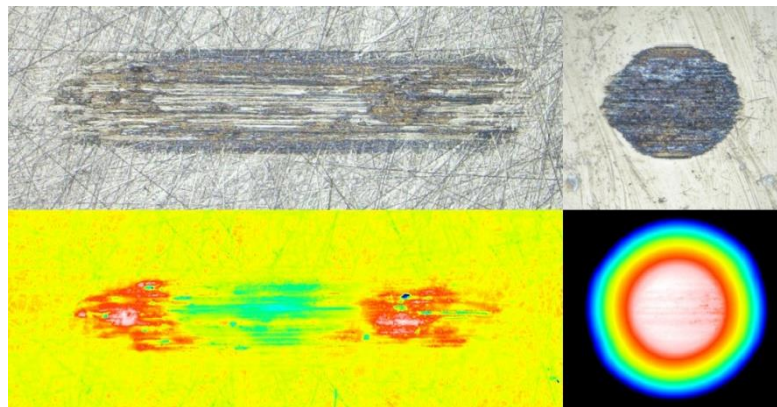
A vizsgálatok során egy Group III típusú alapolaj került felhasználásra, melynek adalék hozzáadása nélküli mérése referenciaként szolgált és minden olajmintával 4-4 mérési sorozat lett elvégezve. A mérések különböző hőmérsékleten és különböző koncentráció mennyiség függvényében lettek elvégezve, folyamatos hőmérséklet (80, 90...120 °C) és koncentráció-növeléssel (0; 0,25...1 tömegszázalék). Az alapolajba felületaktivált ZrO_2 nanorészecske került hozzáadásra. A nanorészecske etil-oleáto felületaktiváláson ment keresztül, mely után, a nanorészecskék felületén egy réteg képződik, amely akadályozza a részecskék agglomerációját [5]. Az agglomerációk megakadályozása az olajban való lassabb ülepedést eredményezi, így az olajkeverék sokkal tovább képes homogén állapotban maradni.

A tribológiai tesztek egy Optimol SRV@5 tribométeren lettek elvégezve, amely képes a súrlódási érték másodpercenkénti monitorozására. A súrlódási értékek nagysága, súrlódási abszolút integrálszámítással lett meghatározva. Az Optimol SRV@5 tribométeren szabványos 100Cr6 anyagminőséggel rendelkező golyó-tárcsa párosítású, tribológiai rendszerrel működő vizsgálatok történtek. A vizsgálati módszer egy a tanszék által kifejlesztett módszer alapján történtek folyamatos olajkeringtetési rendszerben. A teljes tribológiai vizsgálat az ISO 19291:2016 szabvány szerint került végrehajtásra és kiértékelésre.

A cirkónium-dioxid koncentráció (tömegszázalék) és a hőmérséklet (°C) arányában a következő mérések lettek elvégezve: 0:80; 0,25:90; 0,5:100; 0,75:110 és 1:120. A mérések során egy folyamatos olajkeringtetésű rendszert 225 ml/h térfogatáram olajkeringtetést biztosított. A mérések időtartama 30 perc 30 másodperc volt. A mérés kezdetén 30 másodperces 50 N előterhelés után 100 N teljes terhelés alatt 30 percen keresztül futott a mérési program. A teljes teszt során 1 mm hosszúságú löketen, 50 Hz frekvenciával mozgott a golyó. Minden mérés 4 ismétléssel lett elvégezve, melyekből az eredmények kiértékelése során átlag- és szórás számítás történt.

A kopott alkatrészek kialakult kopástérfogat mérése egy Leica DCM3D konfokális mikroszkóp segítségével és a hozzá tartozó Leica Map szoftverrel történt, mellyel elkészíthető a felületkarakterizálás a metrológiai szabványoknak és módszereknek megfelelően. A mikroszkóp a kopásnyomról háromdimenziós felvételt készít, melyből numerikusan képes a kopásmélység és a kopástérfogat kiszámítására. A kopásnyomok vizsgálata egy EPI 20X-L típusú lencsével történt a tárcsa síkolását követően. A tárcsa síkolása minden mikroszkópos vizsgálat előtt szükséges, mivel a tárcsa egyenlőtlenességéből adódóan mérési hibákat vihet a

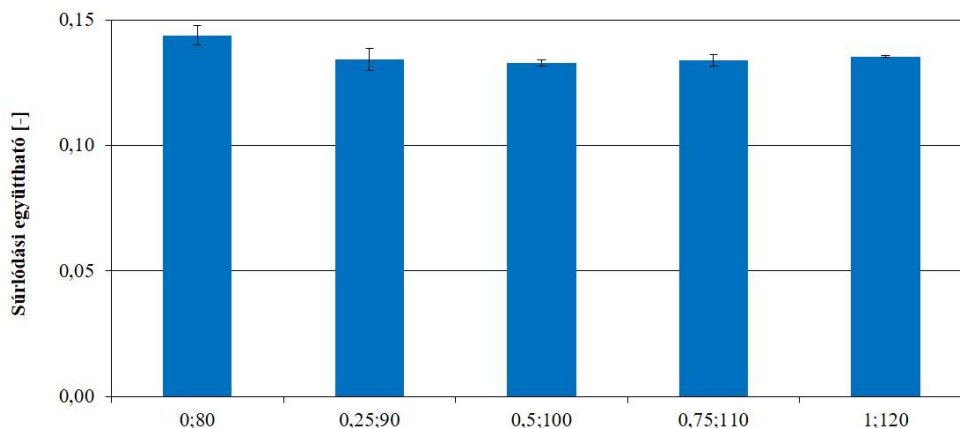
mikroszkóp által végzett mérésekbe. Az esetleges egyenlőtlenségből adódóan a mikroszkóp nem képes a teljes kopásfelületet megmérni, ezáltal illesztési hibákat produkálhat. A felvételek 5x4-es négyzet alapú területen készültek, 26 μm mélységig és 30 μm magasságig. Az egyéb beállítások, melyek a mikroszkópos felvételek készítése során kapott eredményeket befolyásolni képesek a sebesség hányados (1x), képillesztés (20%), felvét elkészítés száma (1). A konfokális mikroszkóp által előállított felvételek ugyanazon beállításon lettek elkészítve. Az 1. ábra a tárcsa (bal) és a golyó (jobb) próbatestpáron kialakult kopásnyomok Keyence VHX-1000 digitális mikroszkóp által készített felvételeit (felső sor) és a konfokális mikroszkóp által készített felvételeit (alsó sor) mutatja. A digitális mikroszkóp felvételei a tárcsa esetében 100x-os, golyó esetében 200x-os nagyításban készültek. Hitachi S-3400N típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) használatával készült nagy nagyítású felvételeken megállapítható az alkatrészek jellemző kopástípusa. A pásztázó elektronmikroszkópok 200-300 nm-nél nagyobb felbontóképességgel rendelkeznek és meghatározhatók vele a különféle kopástípusok és a felületi kifáradások. A SEM által készített felvételek a tárcsa középpontjáról készültek (legmagasabb relatív sebességű pont) 'scanning electron' módban, 20 keV gyorsító feszültséggel, 1000x-es nagyításban. Az elektronmikroszkóphoz tartozik energiadisziperzív röntgenspektroszkópiás analízis végzésére alkalmas EDX modul, mellyel megvizsgálható a felületen előforduló anyagok elemi összetétele és azok kvantitatív analízise. Az EDX felvételek elkészítésekor, a tárcsa felületén megtalálható cirkónium tartalmára került a fókuszt, mely alapján betekintés kapható a felületbe beépülő ZrO_2 nanorészecskék mennyiségébe és a felületen való elhelyezkedésükbe.



1. ábra. A tárcsa és a golyó próbatesten kialakult kopások digitális és konfokális mikroszkóp által készített felvételei.

4. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

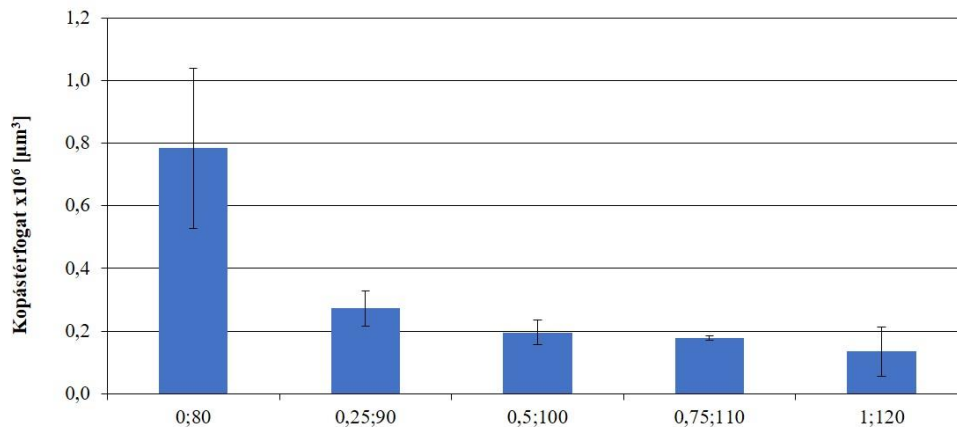
Mérési eredményeket tekintve az elsődleges vizsgált paraméter a mérések során másodpercenként monitorozott súrlódási együttható, melynél átlagszámítás történt a mérés kezdeti 5 percét figyelmen kívül hagyva. Ebben a szakaszban a súrlódási értékek magasak, mivel ebben a szakaszban történik a próbatestek bejáratása. A 2. ábra a különböző tesztek súrlódásának átlagait mutatja.



2. ábra. Súrlódási együttható eredmények a koncentráció és hőmérséklet függvényében. Zárójelben a ZrO_2 tömegszázalékos aránya (0-1%) és a mérési hőmérséklet (80-120 °C) található.

A 2. ábrán látható diagrammról leolvasható, hogy az integrált sűrűlési együtthatót, nem befolyásolta nagymértékben az adalék koncentrációjának és üzemi hőmérsékletnek együttes növelése. Minden nanorészecske tartalmú olajminta nagyából azonos sűrűlést mutatott, a referenciához képest 6-8%-os javulás figyelhető meg a különböző koncentrációknál. A legnagyobb javulást a 100 °C hőmérsékleten tesztelt, 0,5 tömegszázalék ZrO₂ tartalmú olajkeverék mutatta 8%-os javulással. A referenciához képest a szórás minimális mértékben csökkent a ZrO₂ nanoadalék alkalmazásával, de a koncentráció és hőmérséklet növelésével jelentős változás nem mutatkozott.

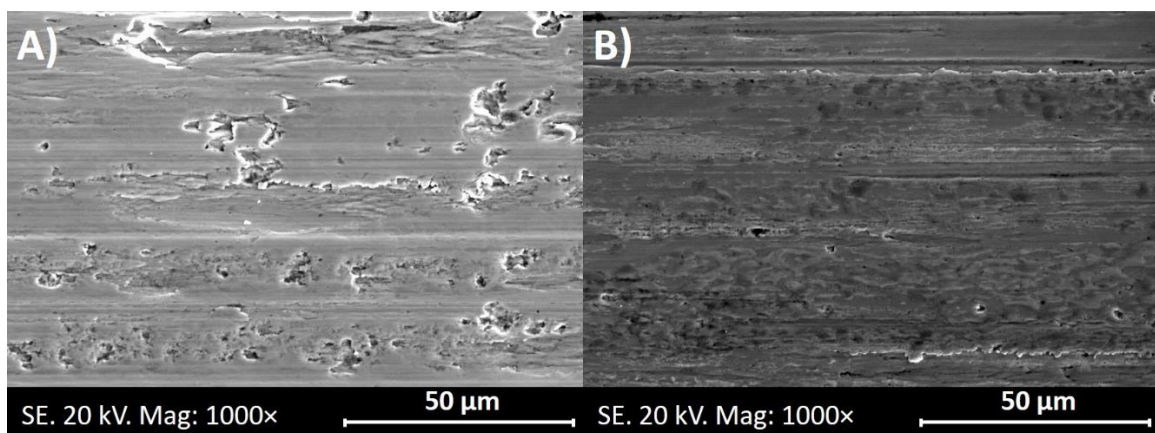
Vizsgálatra került a használt próbatestek (tárcsa, golyó) összesített kopástérfogatának vizsgálata. Ezzel betekintés kapható a hozzáadott adalék kopásmechanizmusra gyakorolt hatásába. A kapott kopástérfogat értékeket a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra. A próbatestek kopástérfogat mérési eredményei a koncentráció és hőmérséklet függvényében.

Megállapítható, hogy az alkatrészek kopása jelentős mértékben megváltozott. Egyértelműen kivehető, hogy a ZrO₂ nanorészecske kismennyiségű hozzáadásával és a hőmérséklet növelésével nagymértékű javulás mutatkozott, amely a koncentráció és hőmérséklet növelésével együtt növekedett. A koncentráció növelésének függvényében 65-83%-kal csökkent a létrejött kopásnyom térfogata a referencia kopásnyomához képest. Az 1% ZrO₂ nanorészecskét rendelkező olajminta esetében volt a legnagyobb mértékű javulás, amely 83%-kal kisebb kopástérfogatot eredményezett. Szórás tekintetében a referenciához képest mindegyik mérés szórása jelentősen csökkent.

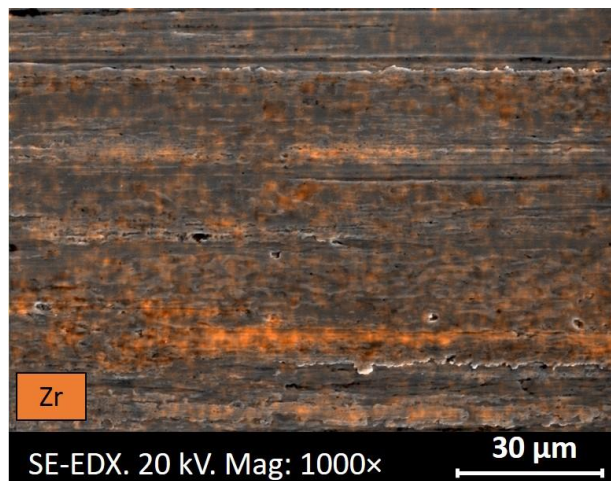
A kopásnyomok pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) és kiegészítő elemével is vizsgálatnak lettek alávetve, amely az energiadiszperzív röntgenspektroszkópia elvén működik (EDX). Az 5. ábra szemlélteti a Group III referencia 80 °C (A) és a Group III+1% ZrO₂ 120 °C (B) nanorészecskével adagolt olajmintával létrejött kopásnyomok SEM felvételét.



5. ábra. Group III bázisolajjal 80 °C hőmérsékleten (A) és Group III+1% ZrO₂ 120 °C hőmérsékleten (B) végzett mérések tárcsa próbatestjein kialakult kopásnyom SEM felvétele.

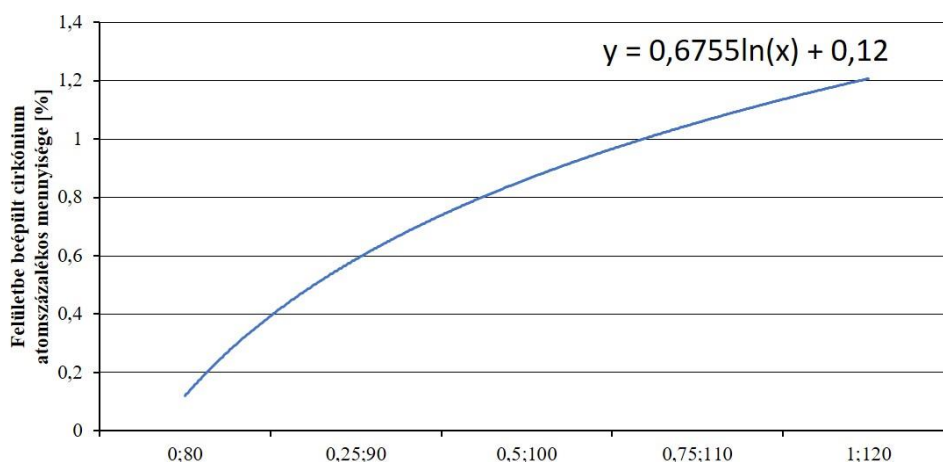
A SEM felvételeken jól látható, hogy a Group III referencia olajjal készített mérés esetében a jellemző kopástípus a fáradásos kopás volt. Továbbá láthatóak a mozgásiránnyal párhuzamos mély abrazív árkok és a plasztikus deformációs hatások nyomai. A Group III+1%ZrO₂ esetében fáradásos kopás csupán minimális mértékben figyelhető meg. Összehasonlítva a 3. ábra két felvételét megállapítható, hogy a cirkóniatartalom és a hőmérséklet emelkedésével csökken az abrazív kopás részaránya és nagyobb mértékű lesz a plasztikus deformáció mértéke. A SEM felvételek kopásanalízise megerősíti a kopástérfogat-mérési eredményeket. Összességében arra lehet következtetni, hogy a hozzáadott ZrO₂ megakadályozta a felület kifáradását és csökkentette az alkarészek kopását.

A pásztázó elektronmikroszkóp kiegészítő elemével (EDX) betekintés kapható a felületen elhelyezkedő anyagok helyzetébe. A 6. ábra az 1% ZrO₂ nanorészecske tartalmú olajmintával végzett mérés során létrejött kopásnyom EDX felvételét mutatja. Mivel a kopásnyom cirkóniumtartalma nem származhat sem az olajból, sem a próbatestek anyagából, ezért arra lehet következtetni, hogy a nanoadalékból épült be a felületbe.



6. ábra. 1% ZrO₂ nanorészecske tartalmú olajmintával végzett mérés során létrejött tárcsa kopásnyom EDX felvétele.

A 6. ábrán látható felvétel ugyanabban a pontban készült, mint az 5. ábra B) felvétele. Megállapítható hogy a ZrO₂ nanorészecske a mély árkokon kívül a kopásnyom egész területén megtalálható. Láthatóak kisebb-nagyobb felületek, ahol a ZrO₂ szigetszerű feldúsulása látható. A SEM+EDX felvételek alapján következtetni lehet rá, hogy a cirkónia nanorészecskék a felület plasztikus deformációs folyamatai közben szinterződnek a tribofilmbe. Megtörtént a cirkónium elem kvantitatív analízise a tárcsák kopásnyomában, az eredmények a 7. ábrán láthatóak.



7. ábra. Tárcsa próbatestek kopott felületén megtalálható cirkónium atomszázalékos mennyiségének trendje.

A kopásnyomban megtalálható, felületbe beépült ZrO₂ atomszázalékos mennyiségének trendjét a 7. ábra szemlélteti. Az ábrán jól látható, hogy a cirkónia koncentráció és a hőmérséklet együttes növelésével a kopásnyom cirkóniumtartalma logaritmikus trendet követ. Jól megfigyelhető a cirkóniumtartalom növekedése

ami a magas hőmérsékletű és nanorészecske koncentrációjú mérések esetében már 1 atomszázaléknál magasabb arányú a kopott felületen. Az 1%-os ZrO₂ tartalommal vizsgált minta esetében átlagosan 1,2 atomszázalékra növekedett a felületen található cirkóniumtartalom. Ennek függvényében, a kísérlet során vélt feltételezés, mely alapján a koncentráció és a hőmérséklet növelésével a felületbe épülő anyagmennyiség növekszik, bebizonyosodott.

5. DISZKUSSZIÓ

Az eredmények összecsengenek a tudományos szakirodalomban publikált eredményekkel. A cirkónium-dioxid nanorészecskék sűrűlódás- és kopáscsökkentő hatással bírnak egy alkalmazott tribológiai rendszerben. Thrush és társai által vizsgált tribofilm képződéssel összevetve a kutatás során kapott eredményeket elmondható, hogy a koncentráció- és hőmérsékletnöveléssel a tribofilm réteg kopásállósági minősége növekvő tendenciát mutat a felületen megtalálható cirkónium atomszázalékos mennyiségével párhuzamosan. Továbbá megfigyelhető a ZrO₂ nanorészecskék szintereződése a felületen [4].

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A vizsgálati eredmények alapján a következő megállapításokat lehet tenni:

- A cirkónia koncentráció és a hőmérséklet növelése nem befolyásolta jelentős mértékben a sűrűlódási együttható értékét és szórását. A sűrűlódási együtthatót a ZrO₂ nanoadalék alkalmazása minden koncentráció és hőmérséklet esetében egyértelműen és egységesen 6-8%-kal csökkenti.
- A próbatestek kopásának nagyságát jelentős mértékben befolyásolta a hozzáadott ZrO₂. A ZrO₂ koncentráció és hőmérséklet növelésével a kopás nagysága folyamatosan csökkent. A kopás 65-83%-kal alacsonyabb lett a referencia (Group III, 80 °C) méréshez képest. A legjobb kopáscsökkentő hatást (-83%) az 1% cirkóniatartalmú, 120 °C hőmérsékleten végzett mérés eredményezte (legmagasabb koncentráció, legmagasabb hőmérséklet).
- A Group III referencia SEM felvételein abrazív és fáradásos kopásnyomok a meghatározóak. Ezzel ellentétben a ZrO₂-vel adalékolt olajmintával készített mérések kopásnyomain a fáradásos kopásnyomok alig figyelhetők meg. A ZrO₂ nanoadalék megakadályozta a felület kifáradását. Az abrazív kopás drasztikus mértékben csökken a cirkóniatartalom és a hőmérséklet együttes emelésével, felváltja azt a plasztikus deformációs hatások jellemző képe.
- Következtetni lehet, hogy a kopástérfogató csökkentő hatás a ZrO₂ nanorészecskék felületbe történő szintereződésének következménye.
- Az EDX által kapott eredmények alapján bebizonyosodott, hogy a felületbe épülő nanorészecskék mennyisége logaritmikus trendet követve növekszik koncentráció és a hőmérséklet növelésével. Az 1%-os ZrO₂ tartalmú olajmintát 120 °C hőmérsékleten vizsgálva a kopásnyomban a cirkóniumtartalom átlagos értéke 1,2 atomszázalék átlagértékű.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Lee K., Hwang Y., Cheong S., Choi Y., Kwon L., Lee J., Kim S. *Understanding the Role of Nanoparticles in Nano-oil Lubrication*. Tribology Letters, Springer, 2009, 35(2), 127-131.
- [2] Rylski A., Siczek K. *The Effect of Addition of Nanoparticles, Especially ZrO₂-Based, on Tribological Behavior of Lubricants*. Lubricants, MDPI, 2020, 8, 23.
- [3] Hernández Battez, A., González R.R., Viesca J., Fernández J.E., Fernandez J., Machado A., Chou R., Riba J. *CuO, ZrO₂ and ZnO Nanoparticles as Antiwear Additive in Oil Lubricants*. Wear, Elsevier, 2008, 265 (s 3-4), 422-428.
- [4] Thrush S., Comfort A., Dusenbury J., Nautiyal P., Elinski M., Carpick R., Demas N., Gould B., Han X., Wang X., Qu H., Barber G. *Growth and morphology of thermally assisted sinterable zirconia nanoparticle tribofilm*. Tribology International, Elsevier, 2022, 175(46), 107820.
- [5] Tóth Á.D., Mike-Kaszás N., Bartus G., Hargitai H., Szabó Á.I. *Surface Modification of Silica Nanoparticles with Ethyl Oleate for the Purpose of Stabilizing Nanolubricants Used for Tribological Tests*. Ceramics, MDPI, 2023, 6, 980-993.