

Tóth Álmos Dávid,¹ Fodor Tamás²

Nanoméretű réz(II)-oxid kerámiarészecskékkel erősített kenőolaj tribológiai vizsgálata

Tribological Investigation of Lubricant Strengthened with Nano-Scale Cupric Oxide Ceramic Material

A mai korszerű járművek kenését ellátó kenőanyagok terhelése változatos és relatív magas. A környezetvédelmi és energiafelhasználási szabályozások megkövetelik a járművek és a bennük található kenőanyagok fejlesztését, az alacsonyabb emisszió, alacsonyabb fogyasztás és ritkább karbantartás érdekében. A célok elérése érdekében különböző mérnöki megoldásokat alkalmaznak (például felületi bevonatok), és e megoldásoknak minden esetben egymással kompatibilisnek kell lenniük. Jelen tanulmány egy nanoméretű réz(II)-oxid (CuO) kerámiaanyag kenőolaj-adalékként való vizsgálatának folyamatát és az eredményekből megállapítható következtetéseket ismerteti. A vizsgálatokat a győri Széchenyi István Egyetem, illetve a debreceni Atommagkutató Intézet berendezéseivel végeztük el. A tanulmány a „Nemzetköziesítés, oktatói, kutatói és hallgatói utánpótlás megteremtése, a tudás és technológiai transzfer fejlesztése, mint az intelligens szakosodás eszközei a Széchenyi István Egyetemen” című (azonosító szám: EFOP-3.6.1-16-2016-00017) projekt keretében készült.

Kulcsszavak: kenőolaj-adalék, tribológia, réz(II)-oxid, tribométer

The lubrication of the modern vehicles has to bear diverse and relative high loads. The environmental protection and the energy consumption regulations require continuous development of vehicles and their lubricating media to reach lower emission and fuel consumption with longer component lifetime. To reach these goals, engineers invented different technical solutions (e.g. surface coating with non-metallic materials) and these solutions need to be compatible. This article presents the investigation method and the test results of a nano-scale cupric oxide (CuO)

¹ Széchenyi István Egyetem, Belsőégésű Motorok és Járműhajtások Tanszék, egyetemi tanársegéd, e-mail: toth.almos@sze.hu; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5060-1504>

² Atommagkutató Intézet Debrecen, Tudományos munkatárs, e-mail: fodor.tamas@atomki.mta.hu; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1428-7538>

material. The experiments were carried out with the equipment at the Széchenyi István University in Győr and at the Institute of Nuclear Research in Debrecen. This research was supported by the EFOP-3.6.1-16-2016-00017 Internationalisation, initiatives to establish a new source for researchers and graduates, development of knowledge and technological transfer as instruments of intelligent specialisations at Széchenyi University.

Keywords: lubrication additive, tribology, cupric oxide, tribometer

Bevezetés

A mai korszerű járműipari hajtásláncok jelentős fejlesztési folyamatok végeredményei. E fejlesztések elsődlegesen a környezetvédelem és az energiafelhasználás hatékonyságát, illetve az alkatrészek élettartamának növelését célozzák meg. A járműhajtás-fejlesztő mérnökök különböző mérnöki megoldásokat fejlesztettek ki az elmúlt években a fent említett célok elérése érdekében: hatékony turbófeltöltés, felületi bevonatok, alacsony viszkozitású olajok stb. Az egyes fejlesztések eredményeinek összesítése és applikálása további mérnöki feladatokat igényel. Csak és kizárólag egy olyan jármű képes hatékonyan üzemelni, amelynek egyes részegységei megfelelő összhangban vannak egymással.

A járművek működése sajnálatos módon mindenképpen veszteséges, amely veszteségeket a tankolt és felhasznált tüzelőanyagból kell fedezni. E veszteségek a világ energiafelhasználásához képest jelentős arányban jelentkeznek: a világ elsődleges energiafelhasználásának egyharmada veszteséggé alakul át. Ezenfelül a mozgó alkatrészeken keletkező kopás felelős a mozgó alkatrészek károsodásának 60%-áért, míg a mozgó berendezéseknél tapasztalható károsodás több mint 50%-áért a kenési elégtelenség nevezhető meg mint felelős.³

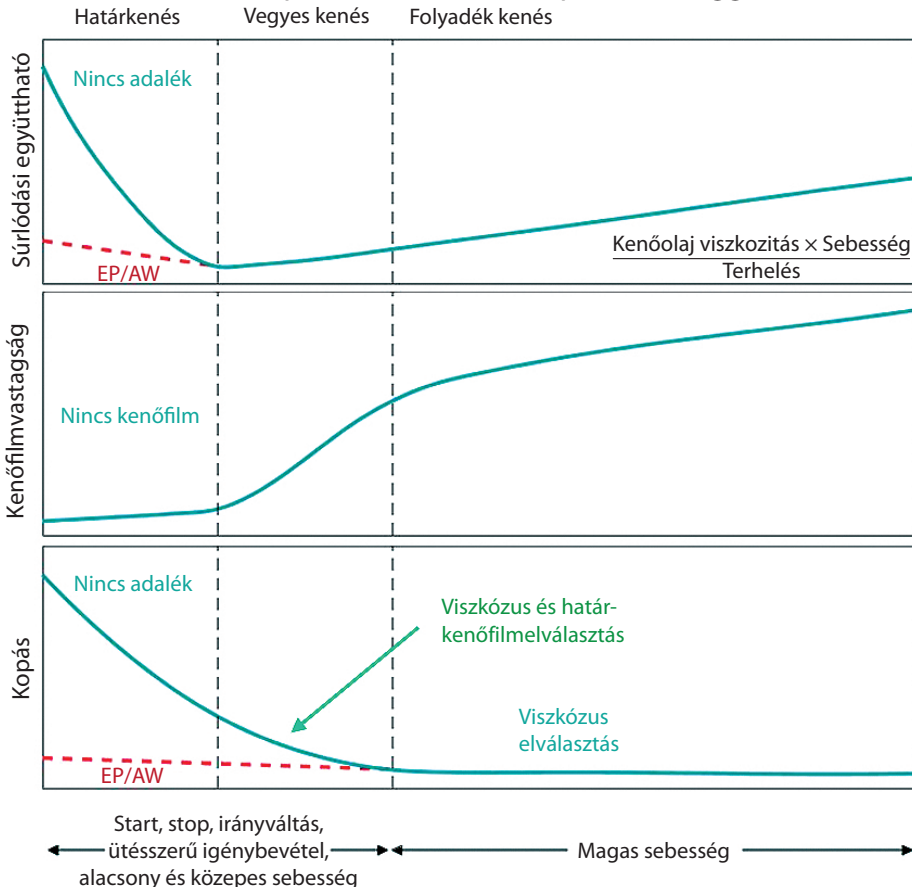
A mozgó alkatrészek kenésére használt kenőolajok és kenőzsírok a jelenlegi fejlesztések egyik fő irányvonala, hiszen egy rosszul megválasztott kenőanyag nemcsak megnövekedett energiafogyasztást, hanem gyakoribb alkatrészcserét is eredményez. A kenőanyagok már egy jelentős ideje nemcsak ásványi vagy szintetikus olajból állnak, hanem olyan speciális adalékokat is felhasználnak, amelyek a végtermék egyes tulajdonságait (például viszkozitás, tribológiai tulajdonságok) a kívánt irányba módosítják. Az adalékok, működési mechanizmusuk miatt nagyon érzékenyek a velük érintkezésbe lépő alkatrészek anyagminőségére: a jelenleg is használt aktív, súrlódásmódosító és kopáscsökkentő adalékok jelentős része polaritáskülönbség alapján tapad a súrlódó felületekhez, így csökkentve a mozgás során fellépő súrlódási veszteségeket.

A tribológiai rendszerek súrlódási és kenési állapotának meghatározásához elengedhetetlen a Stribeck-görbe ismerete, amelyet az 1. ábra szemléltet. A Stribeck-görbe megmutatja az adott rendszer súrlódási veszteségeit a használt kenőanyag viszkozítása, a súrlódó alkatrészek relatív sebessége és a tribológiai terhelés függvényében. A diagramról leolvashatók a rendszer különböző üzemiállapotaihoz tartozó veszteségek: száraz állapot, határkenés, vegyes kenés és folyadékkenési állapot. A diagram kiegészíthető

³ Wei Wang – Guoxin Xie – Jianbin Luo: Black phosphorus as a new lubricant. *Friction*, 6. (2018), 1. 116–142.

a rendszerhez tartozó kenőfilmvastagsággal, illetve a kopás értékeivel is. Amennyiben a rendszerünkben súrlódás- és kopásmódosító (EP és AW) adalékkal erősített kenőolaj található, a veszteségek a rendszer legkritikusabb állapotaiban csökkenthetők az adalékok működésének köszönhetően: az adalékok képesek hozzátapadni a súrlódó felülethez, megakadályozva a felületek közvetlen érintkezését. Amennyiben a járműipar mai kenőolaj-irányzatát, az alacsony viszkozitású olajok alkalmazását is figyelembe vesszük, az üzemelő rendszer határkenés-állapota kitolódik, amely azt eredményezi, hogy a rendszer gyakrabban fog határkenés-állapotban üzemelni még a tervezett kenési állapotban is. Az ilyen esetekben a kenőolaj-adalékok szerepe még inkább előtérbe kerül, hiszen ezek az adalékok tudják ilyen esetekben a rendszert megővni a végleges károsodástól.

Kenésállapotok, súrlódás és kopás összefüggései



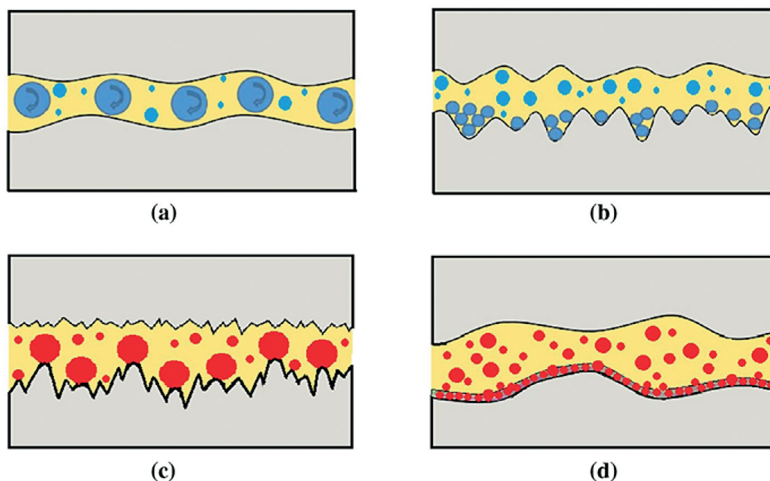
1. ábra

Súrlódási és kenési állapotok Stribeck-görbén ábrázolva (szerzői módosítással)

Forrás: Drew Troyer: A Balanced Approach to Lubrication Effectiveness. *Machinery Lubrication*, (2010), 11. Elérhető: www.machinerylubrication.com/Read/27725/a-balanced-approach-to-lubrication-effectiveness (A letöltés dátuma: 2020. 09. 24.)

Az egyik lehetséges, jövőben használható adalékok lehetnek a nanoméretű részecskék. E részecskék anyagösszetétele nagyon változatos lehet, általában valamilyen fémes vagy fémkompozit anyagból készülnek. Méretüket tekintve a nanorészecskék 1 és 100 nanométer közötti tartományban helyezkednek el. A nanorészecskék mérete és a súrlódó alkatrész felületi érdessége között szoros korreláció figyelhető meg: csak olyan méretű nanorészecskék képesek csökkenteni a súrlódást és/vagy a kopást, amelyek átlagos részecskeátmérője kisebb, mint a kapcsolódó súrlódó felület átlagos felületi érdességi mérőszáma. Ez azzal magyarázható, hogy egy nagyobb méretű szemcse nem tud bekerülni az érdességi árkokba, és így inkább a negatív, harmadik test abrázíóskopás-jelenséget fogja okozni.⁴

A nanorészecskéket működési mechanizmusaik alapján négy különböző csoportba lehet besorolni,⁵ amelyet grafikusán a 2. ábra ismertet: a) Gördülő (vagy golyócsapagó) mechanizmus: a részecskék nanoméretű golyócsapagóként viselkedve a csúszó súrlódást gördülő súrlódássá alakítják át; b) Feltöltő mechanizmus: a részecskék összegyűlnek a súrlódó felület érdességi árkaiban, simább súrlódó felületet biztosítva a tribológiai rendszer számára; c) Polírozó mechanizmus: a nanorészecskék képesek polírozni a súrlódó felületeken található érdességi csúcsokat, ezáltal biztosítva simább kontaktfelületet; d) Védőréteggépző mechanizmus: a nanorészecskék hozzátapadnak a súrlódó felülethez, és ott védik a rendszert a fém–fém érintkezéstől.



2. ábra

Létező működési mechanizmusok a nanoméretű részecskék tribológiai teljesítményre gyakorolt hatásainak javítására, a) gördülő mechanizmus, b) feltöltő mechanizmus, c) polírozó mechanizmus, d) védőréteggépző mechanizmus.

Forrás: Wani Khalid Shafi – Ankush Raina – Mir Irfan Ul Haq: Friction and wear characteristics of vegetable oils using nanoparticles for sustainable lubrication. *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*, 12. (2018), 1. 27–43.

⁴ Laura Peña-Parás et alii: Effects of substrate surface roughness and nano/micro particle additive size on friction and wear in lubricated sliding. *Tribology International*, 119. (2018), 88–98.

⁵ Zhenyu Jason Zhang – Dorin Simionescu – Carl Schaschke: Graphite and Hybrid Nanomaterials as Lubricant Additives. *Lubricants*, 2. (2014), 2. 44–65.

Természetesen a nanoméretű kerámiaszemcsék rendelkeznek nem elhanyagolható negatív tulajdonságokkal is, amelyeket mindenképpen figyelembe kell venni egy kenőanyag elkészítése és használata előtt. Egy alacsony koncentrációjú kenőanyagminta nem képes megfelelő tribológiai javulást eredményezni, azonban a túl magas koncentráció növelheti a 3-test abrázíós kopás lehetőségét és gyakoriságát. További negatív tulajdonságként lehet említeni az esetleges költségeket, illetve azt, hogy a részecskék leülepedését meg kell akadályozni, különben az adalék inhomogén koncentrációban fog megjelenni az olajban, ez pedig nem kiszámítható olajtulajdonságokat eredményez. További kérdőjelek minden nanoméretű részecske esetén az, hogy az adalékok hatásai a kipufogógáz utókezelő rendszerekre még nem ismert.

Vizsgálati módszer

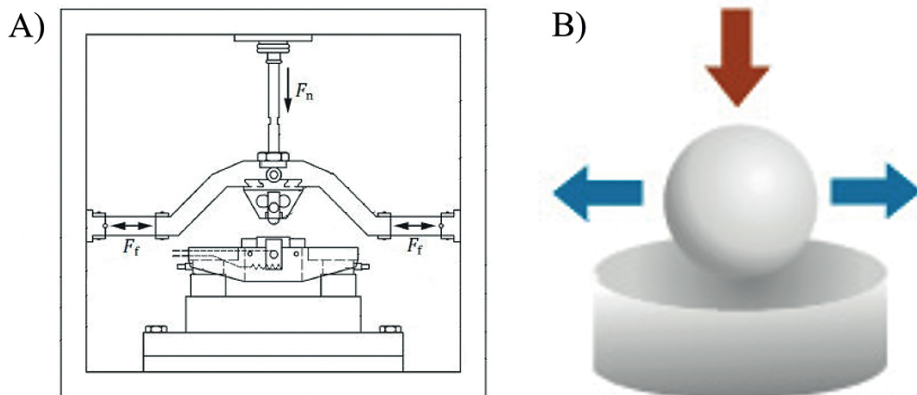
Jelen tanulmány egy nanoméretű réz(II)-oxid kerámia tulajdonságait vizsgálja. A vizsgált nanokerámia egy CAS 1317-38-0 számú, 30-50 nm közötti részecskeméretű, por formájú kerámia. A vizsgált kerámia ilyen formában kereskedelmi forgalomban beszerezhető. Ezen anyagminőségű nanokerámia alacsonyabb keménységgel (2000-2500 MPa) rendelkezik, összehasonlítva más nanokerámia-anyagokkal. A vizsgálatokhoz Group III típusú, 4cSt viszkozitású bázisolajat alkalmaztunk, mivel ebből a bázisolajból elkészíthető egy, szériagyártásban is alkalmazott, alacsony viszkozitású motorolaj. Az adalékotlan bázisolaj előnye, hogy abban nem található olyan adalékok, amelyek esetlegesen hatással lehetnek a vizsgált kísérleti adalékokra, azonban a homogenizáló, felületaktív adalékok hiánya miatt különleges olajminta-előkészítési folyamatot igényelnek.

A vizsgálatokhoz használt olajmintákat a megfelelő részecsk koncentrációkban a laboratóriumunkban készítettük elő, egy korábban meghatározott keverési módszer segítségével: a megfelelő tömegszázalék-koncentráció beállítása után egy 5 perces rövid mágneses keverési lépcső következik, amellyel a nagyobb részecske-agglomerátumok felszakíthatók. Következő lépésben egy 30 perces, 50 °C-os ultrahangos homogenizáláson esik át az olajminta, amely a kisebb méretű agglomerátumokat is fellazítja, és egy homogén olajrészecske-keveréket eredményez. Ezután az olajminta visszakerül a mágneses keverőbe és keverési állapotban marad egészen a vizsgálati berendezésbe való betöltéséig.

A vizsgálati olajmintákat egy Optimol SRV5 típusú vizsgálati berendezéssel teszteltük (3. ábra). A berendezés előnyei közé tartozik a pontosság és reprodukálhatóság, a berendezés rendelkezik különböző ISO-szabványos vizsgálati módszerrel, ezek közül az egyik az ISO 19291:2016 (ISO 19291:2016 2016), amely készre formulázott kenőolajok tribológiai tulajdonságainak vizsgálatával foglalkozik.

A vizsgálatokhoz a szabványban leírt próbatest-párosítást használtunk:

24 mm-es tárcsa: 100Cr6 anyagminőség, 62HRC keménység, 0,047µm felületi érdesség és leppeléssel megmunkált futófelület; 10 mm-es csapágygolyó: 100Cr6 anyagminőség, 61,5HRC keménység, 0,020µm felületi érdesség és polírozással megmunkált futófelület.



3. ábra

A súrlódásos vizsgálatokhoz használt berendezés (Optimol SRV5) elvi ábrája (A), illetve a használt tribológiai rendszer modellje (B).

Forrás: ISO 19291:2016. *Lubricants – Determination of tribological quantities for oils and greases – Tribological test in the translatory oscillation apparatus*. Vernier, Genova, 2016.

Vizsgálati módszerként egy egyedi fejlesztésű mérési folyamatot használtunk, amelynek alapját az ISO-szabványosított kenőolaj-összehasonlító tribológiai vizsgálat adta.⁶ A vizsgálat egy rövidített, azonban túlterhelt tribológiai állapotot szimulál, amellyel következtetni lehet a kenőolajminták tribológiai tulajdonságaira. A vizsgálat részletes paraméterei az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat

A súrlódásos vizsgálatok során használt vizsgálati paraméterek.

Forrás: a szerző összeállítása

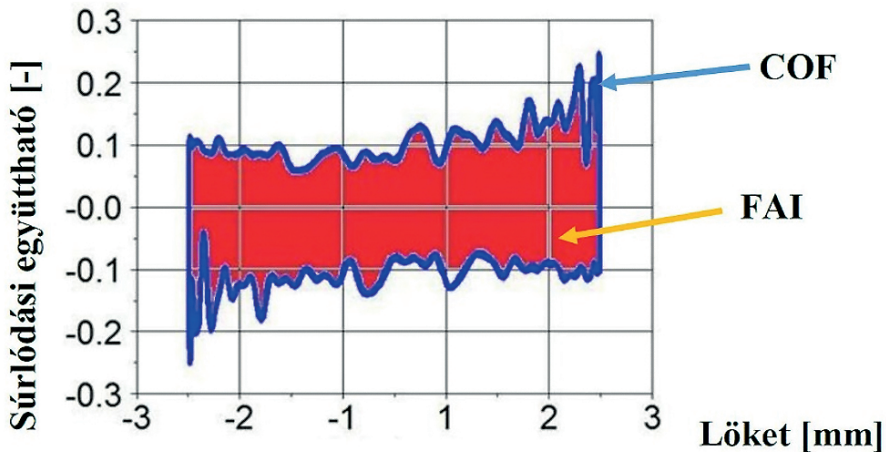
Lépcső	Löklet	Frekvencia	Terhelés	Hőmérséklet	Olaj-sebesség	Olaj-hőmérséklet	Idő
1.	1 mm	50 Hz	50 N	100 °C	225 ml/h	100 °C	30 s
2.	1 mm	50 Hz	100 N	100 °C	225 ml/h	100 °C	2 h

A vizsgálatok eredményeül a próbatestek felületén keletkezett kopáskép szolgál, amely a további mikroszkópos vizsgálatok alapja. A próbatesteken található kopásképeket digitális és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk meg. A digitális mikroszkópos vizsgálatok célja a keletkezett kopás számszerűsítése (mivel a tribométer erre nem alkalmas), míg a pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel az adalékok működési mechanizmusaira utaló jeleket, illetve a felületen található réz jelenlétét kerestük.

⁶ Álmos Dávid Tóth et alii: Methodenentwicklung zur Einstufung von Motorölen anhand tribologischer Eigenschaften. In 58. *Tribologie-Fachtagung 2017, Reibung, Schmierung und Verschleiß*, Band 2. Göttingen, P8/1-P8/11.

Az összehasonlításhoz használt értékek

A vizsgálatok során az SRV5 berendezés által másodpercenként rögzített súrlódási-együttható-értékek (az alternáló mozgás során mért mozgás irányába ható súrlódási erő és a mozgásra merőleges normálerő hányadosa) jelentették az elsődleges összehasonlítási alapot. A berendezés kétféle súrlódási együtthatót képes rögzíteni: egy COF-el jelölt értéket, amely egy löketen belül a maximális értékeket mutatja, illetve egy FAI-vel jelölt értéket, amely egy teljes lökethosszra vetített átlagos súrlódási-együttható-értéket jelöl. A COF-érték, az alternáló mozgás jellegzetessége miatt mindig a löket végpontjainál fellépő súrlódást mutatják meg, tehát a határréteg súrlódási állapotára mutat összehasonlítási értéket, míg az FAI-érték egy teljesen átlagos értéket mutat, amely inkább a kevert és folyadéksúrlódási állapotokra mutat. A két súrlódási együttható közötti eltérést a 4. ábra ismerteti.

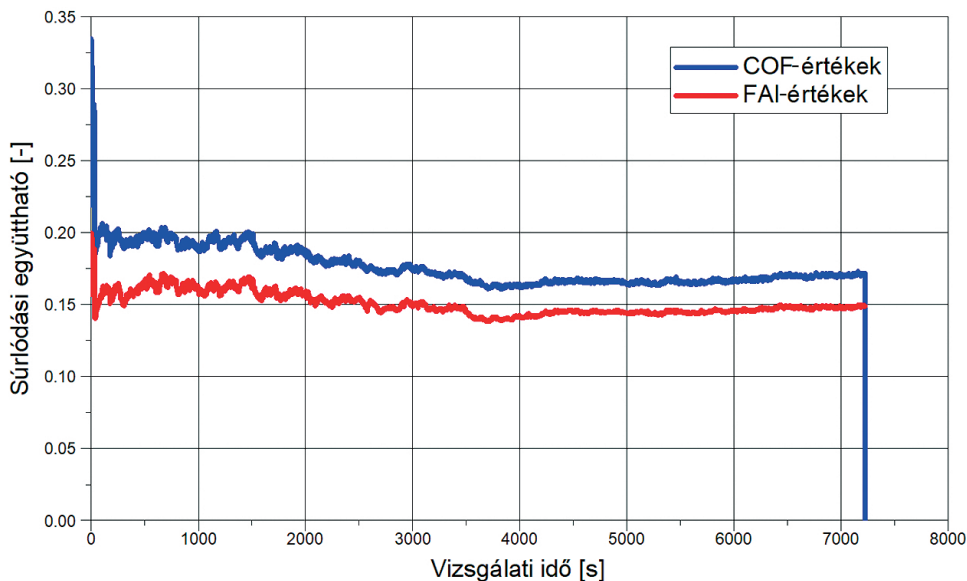


4. ábra

A vizsgálati berendezés által rögzített súrlódási mérőszámok származtatása.

Forrás: a szerző összeállítása

A másodpercenként rögzített súrlódási-együttható-értékek különböző elemzéseket tesznek lehetővé. A 5. ábra egy mérés során rögzített COF- és FAI-értékeket mutatja. Mindkét görbén megfigyelhető a vizsgálatok elején egy folyamatosan csökkenő tendencia, amely egyértelmű jele az egymással kapcsolatban lévő felületek bejáratódási folyamatának, a felületi érdességi árkok gyors lekopásának, illetve a pontszerű érintkezési forma miatti folyamatos kontaktfelület-növekedésnek. A különböző koncentrációk összehasonlításához a mindkét görbe stabil, vízszintes részéből vettünk ki súrlódási-együttható-értékeket, amelyeket a lentebb ismertetett eredménykiértékelésben használtunk fel.

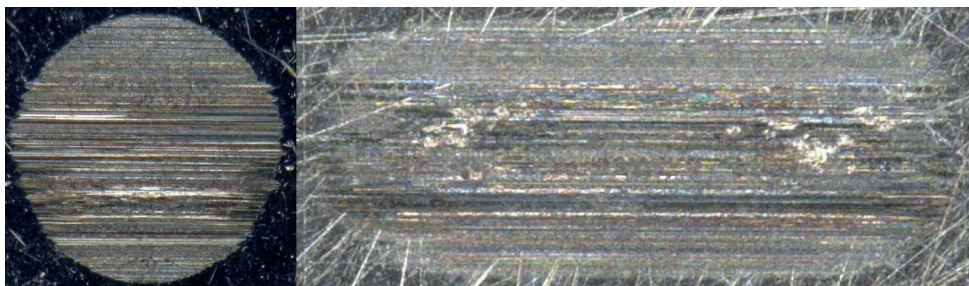


5. ábra

A különböző súrlódási értékek időbeli lefutása a vizsgálat során.

Forrás: a szerző összeállítása

A tribométeres vizsgálatok után elvégzett digitális mikroszkópos elemzésekkel meg lehet állapítani a kopáskép főbb paramétereit és jellemzőit. A 6. ábra egy kiválasztott mérés kopásképét mutatja a golyó és a tárcsa próbatesten. A képekről megállapíthatók a kopáskép befoglaló méretei, úgy, mint a golyóátmérő mozgásirányhoz viszonyított párhuzamos és merőleges irányban, kopásszélesség és kopáshosszúság a tárcsa próbatesten. Ezen értékek jó összehasonlítási alapként szolgálnak. A digitálmikroszkópos felvételek ezenkívül megmutathatják a kopáskép legfontosabb jellegait, kopásfajtáját, kopási mechanizmusait, az esetleges károsodási folyamatokat.



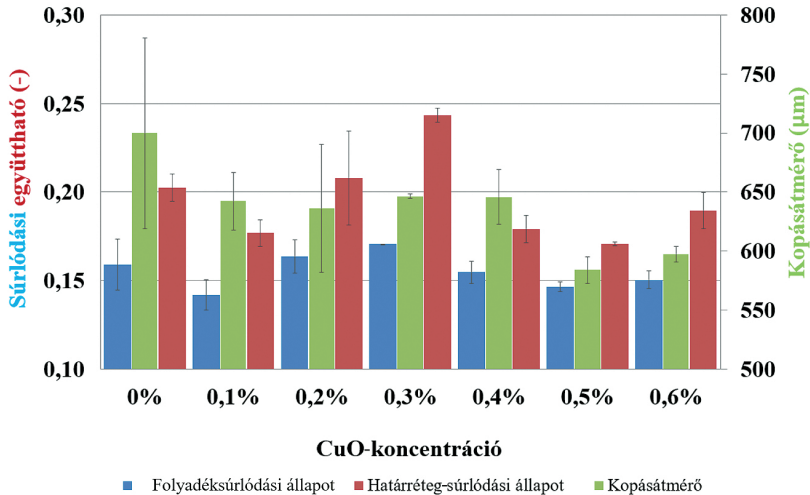
6. ábra

A vizsgálati próbatesteken keletkezett kopásról készült digitálmikroszkópos felvétel, 200x-os nagyítással.

Forrás: a szerző összeállítása

Eredmények és diszkusszió

A kenőolajminták 6 különböző rézoxid-koncentrációban lettek elkészítve, 0,1 és 0,6 tömegszázalékos koncentrációban. Minden változattal legalább három vizsgálatot végeztünk egy ugyanolyan vizsgálati program használatával, a megfelelő statisztikai kiértékelhetőség érdekében. A 7. ábra mutatja a súrlódásos vizsgálatok és a digitális mikroszkópos mérések eredményeinek összefoglalását. A vizsgálatokhoz használt referenciamérés egy adalékotlan G3-as bázisolaj, 4cSt kinematikai viszkozitás értékkel.



7. ábra

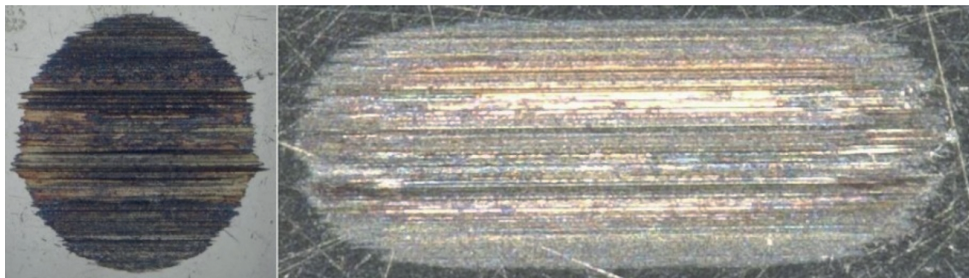
A mért súrlódási együttható és kopásadatok összehasonlítása.

Forrás: a szerző összeállítása

A kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a réz(II)-oxid nanokerámia egyes koncentrációkban képes csökkenteni a rendszer tribológiai veszteségeit, tehát a súrlódási veszteségeket, illetve a próbatesteken keletkező kopást. A 7. ábra egyértelműen mutatja, hogy az adalék mind a súrlódási veszteségeket, mind a kopást 15–15%-kal csökkentette. E maximális csökkenés a 0,5 tömegszázalékos adalékkoncentrációnál figyelhető meg, így ez a koncentráció nevezhető optimálisnak. A többi, vizsgált koncentráció esetén különböző mértékű változások figyelhetők meg, amely bizonyíték arra, hogy a kenőolajban található adalékok tulajdonságai erősen függenek az olajok összetételétől, illetve az egyes adalékok koncentrációjától.

A kísérletek során kialakult kopásképek digitálmikroszkópos elemzése érdekes eredményeket hozott: ahogyan a 8. ábra is mutatja, mind a tárcsa, mind a golyó próbatest kopott felületén egy fényben csillogó, rézsárgás elszíneződés látható. Ezen elszíneződés alacsony nagyítású felvételeken is egyértelműen kivehető. Mivel sem a bázisolajnak, sem a réz(II)-oxidnak, sem pedig a megégett olajnak nem sárga a színe, így e működési mechanizmus további vizsgálatot igényel. Az azonban következtethető, hogy a vizsgálat közben egy olyan mechanizmus zajlott le, amely a réz(II)-oxidot elemi

rézzé redukálhatta. Az e redukció eredményeként keletkezett elemi réz egy nagyon puha fém, amely egyszerűen képes lokálisan megolvadni és hozzátapadni a súrlódó próbatestek felületéhez, ott egy vékony rézréteget képez, amely képes megvédeni a súrlódó felületeket a kopástól. Ezenkívül, a vizsgálati eredmények alapján a rézréteg csúszási súrlódás következtében alacsonyabb súrlódási veszteséggel képes üzemelni.

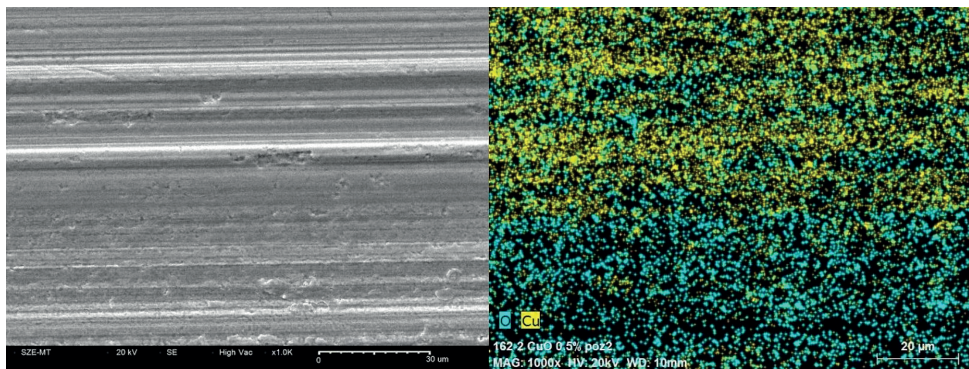


8. ábra

A 0,5 tömegszázalékos, optimálisnak tekinthető koncentrációval végzett vizsgálatok után készített 100x-os nagyítású digitálmikroszkópos felvételek.

Forrás: a szerző összeállítása

Az előbb említett hipotézis bizonyítása érdekében további, nagy nagyítású mikroszkópos felvételek készítése vált szükségessé. A további vizsgálatokat egy HIROX típusú pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük el. Ez a mikroszkóp kiváló lehetőségként szolgál nagyobb nagyítású felvételek elkészítésére, illetve a vizsgálati próbatestek felületén található elemek meghatározására egy kiegészítő EDX-szenzor szolgál. Az elemzést a tribométeres vizsgálatok során meghatározott optimumkoncentrációval, tehát a 0,5 tömegszázalékos mérés próbatestjeivel végeztük el. Az elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményeiként, ugyanarról a helyről készített SE-, illetve elemanalízis-képeket a 9. ábra szemlélteti.



9. ábra

A 0,5 tömegszázalékos koncentrációval végzett vizsgálatok után készített 1000x-es nagyítású elektronmikroszkópos felvételek, felületi elemanalízissel kiegészítve.

Forrás: a szerző összeállítása

Az elektronmikroszkóp lehetővé teszi teljes elemösszetétel meghatározását is, így megállapítható a felületen található elemek százalékos eloszlása, különböző felvételi helyeken. Az elemanalízis eredményeit a 2. táblázat mutatja. Az eredményekből megállapítható, hogy a felületen jelentős mennyiségű réz található. Az is megfigyelhető, hogy a réz arányának növekedésével nem nő egyenesen arányosan az oxigén aránya. Ez azt jelenti, hogy a réz, illetve az oxigén nem minden esetben jelennek meg a felületen kötésben. Azt fontos megjegyezni, hogy a fémes próbatest felületén mindig kialakul egy vékony oxidréteg (a fém és a levegő találkozásából), és azért is található kevesebb oxigén a több rézzel fedett helyeken, mert a réz réteget képezve helyileg leárnyékolja az oxidált fémes felületet.

2. táblázat

0,5%-os olajmintával végzett vizsgálat kopott felületének elemösszetétel-összehasonlítása, löket közepéről és löket végéről vett mintával, tömegszázalékos ábrázolásban.

Forrás: a szerző összeállítása

Felvételi hely	Fe	Cr	Si	O	C	Cu
Löket közép	75,23%	1,20%	0,69%	7,18%	6,45%	9,25%
Löket vég	76,11%	1,36%	1,12%	11,19%	5,94%	4,29%

Az elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítható, hogy a kopott felületen nagy mennyiségben felgyülemlt a réz, azonban az oxigén nem dúsult fel a réz jelenlétével. Az oxigén megtalálható azon a helyen is, ahol nem található réz, ez pedig a fémfelület levegővel történő érintkezésével és a felület oxidációjával magyarázható. Mivel a réz is hajlamos oxidációra, így ezen elemzés alapján nehezen állapítható meg, hogy a felületen található réz milyen kötésben, milyen anyagokkal közösen található meg. A lehetséges opciók: Cu, CuO és Cu₂O. Azonban a képről sejthető, hogy a réz és az oxigén jelenléte nem egyforma, így feltételezhető, hogy a felületen található, elektronmikroszkóppal kimutatott rézanyag vagy feltapadt elemi réz, vagy pedig a vizsgálat után már oxidálódott réz(I)-oxid (Cu₂O) lehet, nem pedig réz(II)-oxid (CuO).

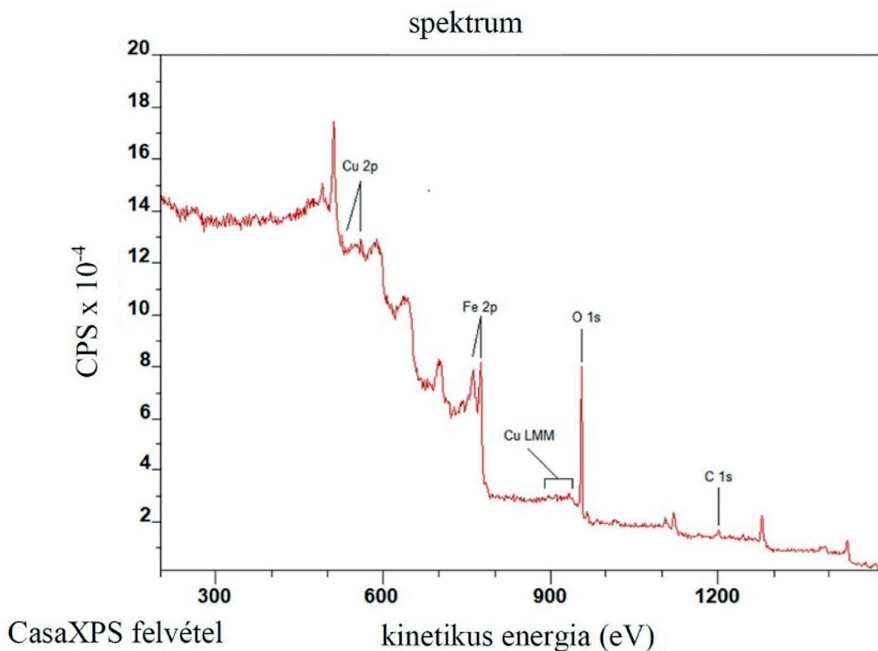
A felületen jelen lévő réz és réz-oxidok fajtáinak és azok arányának megállapításához röntgen-fotoelektron spektroszkópiát (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) alkalmaztunk. Ez a technika a felületek vagy vékonyrétegek anyagáról kémiai információt nyújt (5-10 nm az a rétegmélység, amiből információ nyerhető), mivel a vizsgált anyag elektronjainak kötési energiáját méri, ami az adott elem, adott kémiai állapotára jellemző mennyiség.⁷

A méréshez Al/Mg kettős anóddal rendelkező, monokromátor nélküli röntgenforrást és Phoibos100 MCD-5 félgömbanalizátort (SPECS, Berlin) használtunk. A spektrumok 1486 eV-os Al K- α sugárzással készültek. A mintadarabon jelen lévő olajréteg eltávolítása érdekében, mérés előtt a mintát egyszer acetonban, egyszer pedig kloroformban

⁷ Anders Fahlman – Carl Nordling – Kai Siegbahn: *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Uppsala, Almqvist Wiksells, 1967.; Imre Bertóti: *Felületvizsgálat röntgen-fotoelektron spektroszkópiával*. In *Válogatott fejezetek a műszaki felülettudományból*. Budapest, Műegyetemi Kiadó, 1998.; John Moulder: *Handbook of X-ray Photoelectron-spectroscopy*. Eden Prairie, Minnesota, Perkin-Elmer Corporation, 1992.

tisztítottuk ultrahangfürdővel, 3–3 percen át, majd száraz nitrogénsugárral szárítottuk. A nem illékony és nem oldódó felületi szennyezőket ionporlasztásos felülettisztítással távolítottuk el, közvetlenül a mérés előtt (a tisztítás végétől, a mérés kezdetéig a minta folyamatosan nagyvákuumban, a mérés alatt ultramagas vákuumban volt). A spektrumokat a CasaXPS programmal (www.casaxps.com) dolgoztuk fel, a jelpozíciókat a szén jeléhez (284,5 eV) korrigáltuk. A jeleket kevert Gauss/Lorentz görbékre bontottuk fel, Shirley alapvonal-korrekción után.

A 10. ábra bemutatja a mintáról készült összefoglaló (survey) spektrumot, amelyből jól látszik, hogy a vizsgált felület igen kis hányada áll rézvegyületekből. Ez a besugárzott (7×20 mm) és a réztartalmú (~1×1,5 mm) felületek közti méretkülönbségből adódik. A réz 2p csúcsának jel/zaj aránya emiatt nem megfelelő ahhoz, hogy érdemi információt nyújtson. A réz LMM Auger tartományában viszont a réz különböző oxidációs állapotainak energiái közti különbség nagyobb, kevésbé fednek át az egyes kémiai állapotokhoz rendelt csúcsok, tehát kis intenzitás esetén megbízhatóbb információhoz jutunk.

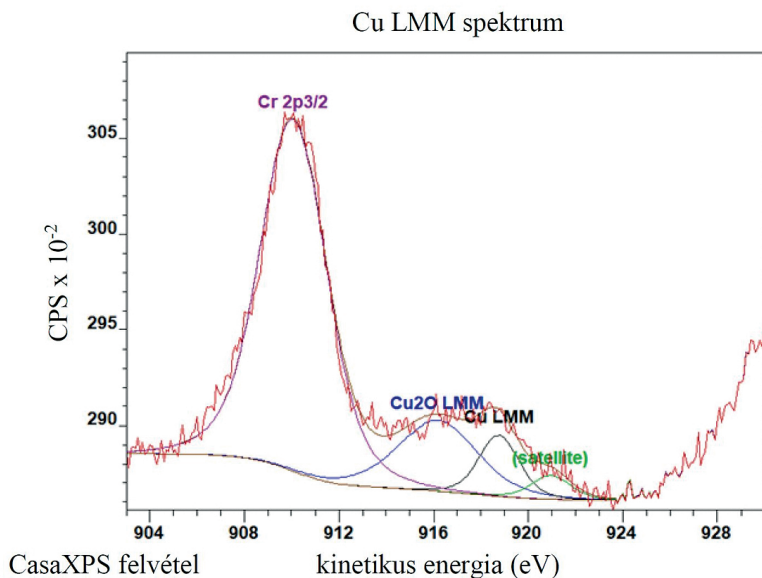


10. ábra

0,5 tömegszázalékos mérés kopott felület összefoglaló XPS-spektruma.

Forrás: a szerző összeállítása

A réz LMM Auger tartományáról felvett részletes spektrumot a 11. ábra mutatja. A jelek felbontása után a csúcsok pozíciói megmutatják az egyes rézvegyületek anyagi minőségét, jel alatti területeikből pedig kiszámolható, hogy milyen arányban vannak jelen. Ezeket az adatokat tartalmazza a 3. táblázat.



11. ábra

0,5 tömegszázalékos mérés kopott felület Cu LMM Auger spektruma.

Forrás: a szerző összeállítása

3. táblázat

0,5%-os olajmintával végzett vizsgálat kopott felületén található rézvegyületek fajtái és előfordulási arányuk.

Forrás: a szerző összeállítása

Név	Kötési energia (eV)	Atom%-os koncentráció
Cu ₂ O	570,43	69,60
Cu	567,83	30,40

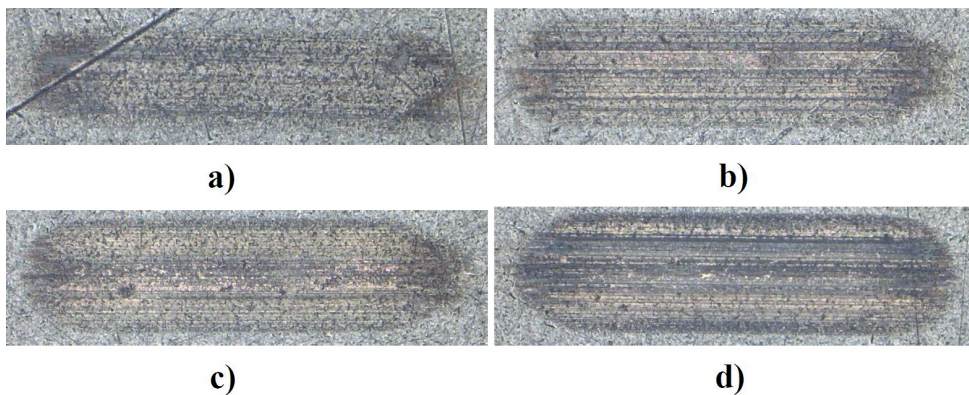
Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a súrlódásos vizsgálat során a CuO redukción ment keresztül, Cu₂O-t és elemi rezt eredményezve. Ezen anyagok felületen való jelenléte a következő folyamatok mentén alakulhatott ki:

- Mivel a vas erősebb redukálószer, mint a réz (a vas standard elektródpotenciálja $E^\circ = -0,44$ V, a rézé pedig $+0,337$ V), ezért a vas oxigént vonhat el a réz-oxidokból, ha ezt a körülmények engedik (a két anyagnak érintkeznie kell, magas hőmérsékleten).
- Az adalékként használt réz-oxid a súrlódásos vizsgálatok során használt 100°C hőmérsékleten képes lehet reakcióba lépni a használt G3 típusú bázisolajjal (a G3 bázisolaj C20 és C50-es szénhidrogének keverékéből áll) és elemi rézzé redukálódni.
- A réz akár már az összekevert olajadalék-fázisban elkezdhetett redukálódni, amennyiben a rendszer szabad energiája ezt lehetővé teszi. A vizsgálatok során használt magas hőmérséklet, illetve a súrlódási energia átalakulása során keletkezett hő tovább fokozhatta a réz redukciós folyamatát.

A rendszerben kialakult elemi réz az alacsony keménysége miatt könnyen kenhető állapotú, így a súrlódásos vizsgálatok során csekély ellenállás mellett képes feltapadni, felhagedni a súrlódó felületre, ott egy tribológiai védőréteget képezve csökkentheti a súrlódási együttható értékét, illetve a tapasztalható kopás nagyságát.

Korábbi tanulmányok már foglalkoztak hasonló vizsgálatokkal: Tarasov és társai megvizsgálták az elemi réz olajadalékként való alkalmazásának lehetőségeit és az elemi réz tribológiai tulajdonságait. Ebben a tanulmányban különböző védőgázok alatt csomagolt elemi rezet kevertek széria-motorolajba és ezek tulajdonságait vizsgálták. Az elemi réz védőgáz alatti csomagolása ilyen esetben elengedhetetlen, mivel az ilyen kis szemcseméretű rézrészecskék nagyon hamar képesek reagálni a levegő oxigénjével. A tanulmányban szintén megállapítják, hogy a réz az alacsony keménysége miatt könnyen feltapad a súrlódó felületre, feltölti vagy betakarja a kopott árkokat, védőréteget képezve a felületen. A tanulmány következtetésként levonja, hogy a legjobb védőgáz a nitrogén (N₂), illetve amennyiben nem csak argon, hanem argon-oxigén keverék alatt csomagolják a rezet, akkor az oxidálódott réz jobban csökkentheti a tribológiai tulajdonságokat. Ez azzal magyarázható, hogy a rézréteg kialakulása után az oxidálódott réz bekerülhet a két súrlódó felület közé, ott nano-gördülőcsapágyakként viselkedik, játékony tribológiai hatásokat biztosítva a rendszer számára.⁸

Annak bizonyítására, hogy megállapítsuk, a súrlódásos vizsgálat mely fázisában alakul ki ez a védőréteg, rövid lefutású vizsgálatokat végeztünk el. Ezen vizsgálatok időtartama rendre 30s, 60s, 120s, 300s volt. A vizsgálatok során keletkezett kopásképek digitálmikroszkópos felvételeit a 12. ábra ismerteti. E vizsgálatok eredményeként megállapítható, hogy már az első két percben megjelenik a felületen a rézszínű felhagedt réteg, amely arra enged következtetni, hogy a redukció az alkalmazott 100°C-os hőmérséklet és az alternáló mozgás hatására gyorsan és könnyen végbemegy.



12. ábra

A 0,5%-os CuO-koncentrációval elvégzett rövid időtartalmú mérések digitálmikroszkópos felvételei, 100x-os nagyítással, a) 30 s, b) 60 s, c) 120 s, d) 300 s. Forrás: a szerző összeállítása

⁸ Sergei Tarasov et alii: Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil. *Wear*, 252 (2002), 1–2. 63–69.

A rövid mérések esetén is megállapítható, hogy a súrlódásos vizsgálat előrehaladtával a felületen kialakult réz-oxid mennyisége és vastagsága változik: a rézréteg kialakul a felületen, majd a magas tribológiai igénybevétel miatt lekopik és távozik a használt kenőolajjal. Ameddig a kenőolaj tartalmaz elegendő rézoxid-utánpótlást, ez a folyamat újra és újra végbemegy, hiszen látható, hogy a rövid mérések esetén 120 másodpercig növekszik a réz jelenléte, majd az 5. percre ez a mennyiség már csökken. A kétórás vizsgálatok végén azonban a réz ismét megtalálható a felületen.

Összefoglalás és kitekintés

Jelen tanulmány bemutatta a győri Széchenyi István Egyetem tribológiai laboratóriumában elvégzett réz(II)-oxid nanoméretű kísérleti kenőolaj-adalék tribológiai vizsgálatainak eredményeit. A vizsgálatok során, az adalék működési mechanizmusainak megértése érdekében mind pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-) vizsgálatokat, mind pedig röntgen-fotoelektron-spektroszkópiát (XPS) elvégeztünk. A vizsgálatok eredményeként a következő megállapítások tehetők:

- A CuO nanoméretű, gömb formájú adalék Group III típusú bázisolajba történő oldásához szükséges mágneses keverés és ultrahangos homogenizálás.
- A réz(II)-oxid adalék esetén megállapítható az optimális keverési koncentráció, amely 0,5 tömegszázalékra tehető. Ezen koncentrációval elvégzett mérések 15–15%-os súrlódás- és kopáscsökkenést eredményeztek.
- A keletkezett kopásnyomok felületén szabad szemmel is látható rézsárga réteg figyelhető meg. Az elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítható a réz jelenléte a felületen, azonban a rézzel nem arányos a felületen található oxigén jelenléte.
- A felületen jelen lévő réz és réz-oxidok fajtáinak és arányainak meghatározásához XPS-vizsgálatokat végeztünk el, amely LMM Auger spektrumának vizsgálata bebizonyította, hogy a felületen található réz 69,6%-a Cu_2O , míg 30,4%-a elemi rézként figyelhető meg a felületen. Ez bizonyítja a CuO-adalék oxigénredukcióját a vizsgálat során.
- Az elemzés során három hipotézist állítottunk fel a réz redukciójára vonatkozóan: a próbatest vas alapanyaga redukálja a réz-oxidot üzemi hőmérsékleten, a réz-oxid a bázisolajat felépítő szénhidrogénekkel kerül reakcióba vagy a vizsgálat során, vagy már a vizsgálatok előtt, a bekeverési fázisban. Hogy megállapítsuk, pontosan melyik kémiai reakció megy végbe a réz redukciója során, további olajvizsgálatok, illetve szabadenergia-számítások szükségesek.

A vizsgálati módszer egy rövidített kísérlet, amely során mind a terhelés, mind a mozgásviszony egyszerűsített a valóságoshoz viszonyítva. Ennek okán az elért eredmények 100%-osan nem összehasonlíthatók egy valódi belső égésű motorban tapasztalt peremfeltételekkel elvégzett mérés eredményeivel. További vizsgálatok szükségesek ezzel a nanoméretű réz(II)-oxid-adalékkal, mielőtt egy valós, a közutakon üzemelő járműben felhasználásra kerülhet. E fejlesztési folyamat mentén, egy égéses üzemű

motorfékpadai vizsgálat esetén pontosabban megvizsgálható a nanorészecske hatása egy valóságos, hosszabb üzemeltetés esetén is.

A vizsgálatok eredményeként megállapított rézredukció pontos kémiai átalakulásának bizonyítása érdekében a jövőben további gyakorlati és számítási kutatások elvégzése szükséges.

Összegzésként megállapítható, hogy a nanoméretű réz(II)-oxid-kerámia hatékonyan képes csökkenteni a súrlódásos mozgások során fellépő súrlódási és kopási veszteségeket, amelyekre a mai autóparnak a környezettudatosság, illetve az alacsony üzemanyag-fogyasztás miatt szüksége lehet. Azonban az adalék további vizsgálati szükségességek, mielőtt a nanoadalékok személyautók motor- vagy váltóolajjaiban használhatjuk. Példaként megemlíthető, hogy az adalék kipufogógáz-utókezelő rendszerekre gyakorolt hatása a mai napig még nem ismert.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki Csepreghy Dóra Olimpiának, Nagy Boglárkának, Dr. Perger Józsefnek, Szabó Ádám Istvánnak és Dr. Takáts Viktornak a segítségükért, amelyek nélkül a tanulmány nem készülhetett volna el.

Felhasznált irodalom

- Bertóti Imre: Felületvizsgálat röntgen-fotoelektron spektroszkópiával. In Bertóti Imre (szerk.): *Válogatott fejezetek a műszaki felülettudományból*. Budapest, Műegyetemi Kiadó, 1998.
- Fahlman, Anders – Carl Nordling – Kai Siegbahn: *Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Uppsala, Almqvist Wiksells, 1967.
- ISO 19291:2016. *Lubricants – Determination of tribological quantities for oils and greases – Tribological test in the translatory oscillation apparatus*. Vernier, Genova, 2016.
- Moulder, John: *Handbook of X-ray Photoelectron-spectroscopy*. Eden Prairie, Minnesota, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- Peña-Parás, Laura – Hongyu Gao – Demófilo Maldonado-Cortés – Azhar Vellore – Patricio García-Pineda – Oscar E. Montemayor – Karen L. Nava – Ashlie Martini: Effects of substrate surface roughness and nano/micro particle additive size on friction and wear in lubricated sliding. *Tribology International*, 119. (2019), 88–98. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.09.009>
- Shafi, Wani Khalid – Ankush Raina – Mir Irfan Ul Haq: Friction and wear characteristics of vegetable oils using nanoparticles for sustainable lubrication. *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*, 12. (2018), 1. 27–43. DOI: <https://doi.org/10.1080/17515831.2018.1435343>

- Tarasov, Sergei – A. Kolubaev – S. Belyaev – M. Lerner – F. Tepper: Study of Friction Reduction by Nanocopper Additives to Motor Oil. *Wear*, 252. (2002), 1–2. 63–69. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00860-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00860-2)
- Tóth, Álmos Dávid et alii: Methodenentwicklung zur Einstufung von Motorölen anhand tribologischer Eigenschaften. In 58. *Tribologie-Fachtagung 2017, Reibung, Schmierung und Verschleiß*, Band 2. Göttingen, P8/1-P8/11.
- Troyer, Drew: A Balanced Approach to Lubrication Effectiveness. *Machinery Lubrication*, (2010), 11. Elérhető: www.machinerylubrication.com/Read/27725/a-balanced-approach-to-lubrication-effectiveness- (A letöltés dátuma: 2020. 09. 24.)
- Wang, Wei – Guoxin Xie – Jianbin Luo: Black Phosphorus as a new lubricant. *Friction*, 6. (2018), 1. 116–142. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40544-018-0204-z>
- Zhang, Zhenyu Jason – Dorin Simionesie – Carl Schaschke: Graphite and Hybrid Nanomaterials as Lubricant Additives. *Lubricants*, 2. (2014), 2. 44–65. DOI: <https://doi.org/10.3390/lubricants2020044>