

Inovativní výrobky a environmentální technologie (reg. č. CZ.1.05/3.1.00/14.0306)

ENVITECH

Zpráva o řešení č. 2

IA 05 Optimalizace užitečných vlastností procesních kapalin s využitím nanostruktur

Vedoucí aktivity: Ing. Totka Bakalova, Ph.D.

Vzhledem k ekologizaci a ochrana přírodního prostředí se stále zvyšují, ze strany EU, požadavky na omezení škodlivých látek v průmyslu (REACH, TRGS 611).

Nabízená technologie je unikátní tím, že si nevyžaduje odbornou přípravu specialistů či modifikaci dostupných zařízení, tím láka průmysl si ji vyzkoušet, je jednoduchá, funkční a finančně nenáročná. Nabízí řešení problémů s kontaminací lubrikantů při obráběcích procesech prokázáním zvýšené biologické, chemické a technologické stability. Naším produktem bude balení nanoaditiv s jednoduchým návodem na použití.

Navrhovaná technologie je inovativní a má velký komerční potenciál. Nevyžaduje si odbornou přípravu specialistů či modifikaci dostupných zařízení tím láka průmysl si ji vyzkoušet, je jednoduchá, funkční a finančně nenáročná.

Ve fázi komercializace technologie neexistuje hrozba, že by mohla být nahrazena jinou komercializovanou technologií. Důkazem je stále rostoucí zájem ze strany firem o zlepšení a optimalizace vlastností lubrikantů bez nutnosti přidávání škodlivých látek, snaha o environmentální technologie. Plán komercializace je realistický a má kladné reakce z průmyslu. Námi nabízená ověřená technologie má velice široké spektrum praktického využití a strategie komercializace přivolala další potenciální odběratele z jiných oblastí průmyslu (kromě obrábění ještě automobilový průmysl a kamenictví).

Dokončení fáze PoC je v souladu s harmonogramem projektu. Stanovené strategie směřující k **ověření technologií** a marketingové podpoře komercializace aktivity přinesla zvýšení zájmu o spolupráci ze strany firem. Tento zájem hodnotí aktivitu jako velmi aktuální a s dostatečným potenciálem na trhu. Další aktivity směřující k propagaci projektu a jeho dílčí aktivity probíhají dle plánovaného harmonogramu. Aktivní účast na tuzemských a mezinárodních konferencích, semináře a spolupráce s universitami (TU Sofia, TU Plovdiv, TU Gabrovo – Bulharsko; TU Lodž a Politechnika Koszalin – Polsko; TU v Košicích - Slovensko).

Aplikace přírodních nanoaditiv a jejich efektivní využití v procesních kapalinách či lubrikantech je námi nabízená cesta ke zlepšení nejenom tribologických vlastností, ale i zvýšení chemické a biologické stability produktu – prokázáno při ověřování technologie. K ověřené technologii se současně připravuje optimální spektrum využití přírodních nanoaditiv s konkrétními vlastnostmi v závislosti na použité koncentraci s charakteristickými technologickými, biologickými a chemickými dopady pro marketing směřující do průmyslové sféry.

Řešitelský tým v rámci IA5 je interdisciplinární a zasahuje do různých oblastí výzkumu – biologie, chemie, technologie obrábění, materiály a nanomateriály.

Propojení výzkumníků z různých fakult (FS, FM, FT) a CxI v rámci řešení interdisciplinární problematiky.

Aktivní zapojení studentů do výzkumné práce cestou realizace bakalářských, diplomových i doktorských prací tematicky odpovídajících řešenému projektu.



- Uplatnění výzkumných aktivit ve výuce studentů materiálového inženýrství a nanotechnologií.
- Těsnější propojení akademické sféry s průmyslem.

Řešitelský tým se již dlouhá leta zabývá vývojem a inovacemi v oblasti technologie obrábění (mazací chladicí procesní kapaliny), materiálové inženýrství (vlastnosti materiálů). Dále jsou zahrnuté základní oblasti výzkumu - biologie a chemie. Toto složení řešitelského týmu v rámci IA5 má za účelem vytvoření co nejlepší základny pro úspěšné vyřešení stanovených cílů.

Průzkum trhu, komercializace a jednání s potenciálními partnery povede k nalezení strategického partnera pro námi reprezentovanou výzkumnou organizaci (TUL).

Ochrana duševního vlastnictví v rámci IA je řešena formou patentu a užitného vzoru, oba ve fázi PCT. Proběhlo a stále probíhá ověření technologie a do konce listopadu budou patent a užitný vzor podány. Je to nová ověřená technologie, která tím bude chráněna. Autoři patentu a užitného vzoru jsou zaměstnanci TUL a výhradní práva k duševnímu vlastnictví náleží TUL.

Silné stránky:

- ✓ Úspěšná komercializace výsledků ve spojení s průmyslovými partnery.
- ✓ Vynikající personální složení výzkumného týmu (2x prof, 1x doc., 4x dr) vč. 5 mladých vědeckých pracovníků.
- ✓ Aktivní spolupráce a spojení s potenciálními uživateli produktu např.:
 - Zeller + Gmelin s.r.o. s panem Ing. Vladimírem Vaňkem a s panem Vladislavem Nezdarou,
 - AT OIL s.r.o. s panem Ing. Vladislavem Peterkou,
 - PIKATEC s.r.o. s panem Alexandrem Filippovem,
 - PARAMO, a.s. spolupráce na projekt „Ekologické obráběcí kapaliny nové generace“,
 - KASPE a.s. s panem Ing. Lubošem Prchalem,
 - BOSCH DIESEL s.r.o., Jihlava s panem Jaroslavem Tunou.
- ✓ Aktivní diseminace výsledků výzkumu v průmyslové sféře v ČR i zahraničí.
- ✓ Podaný národní patent, užitný vzor.
- ✓ Finanční nenáročnost produktu.
- ✓ Redukce nepříznivých ekologických důsledků procesních kapalin.
- ✓ Posouzení zdravotního rizika - návod k řešení problematiky procesních kapalin: povahy ekologické, hygienické, technické a technologické.
- ✓ Intenzivní zapojení studentů do ověřování a optimalizace technologie a do aplikačního výzkumu v oblasti „Optimalizace užitných vlastností procesních kapalin s využitím nanostruktur“.
- ✓ Komercializace výsledků:

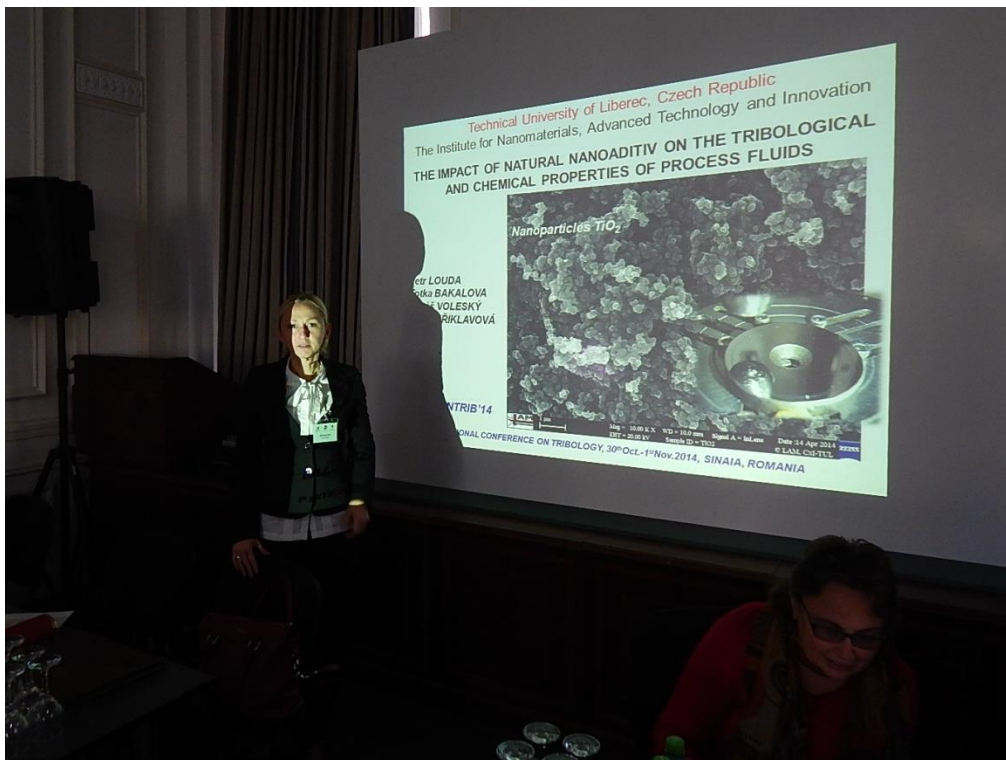


- 11. Mezinárodní česko-slovenská konference „Mazání v moderním průmyslovém podniku“ 9. – 11. 4. 2014, Nové město na Moravě, Česká republika.
 - Prezentování metodiky hodnocení povrchů v pořadu „AUTOSALON“ televize Prima COOL, 25. 9. 2014 ve 20:15hod., opakování pořadu 27. 9. 2014 - zvýšilo zájem o spolupráci ze strany firem.
 - VII. ročník konference INOVATIVNÍ SANAČNÍ TECHNOLOGIE VE VÝZKUMU A PRAXI se koná v Praze ve dnech 15. - 16. 10. 2014.
 - 3. Mezinárodní konference „Mikroskopie a NDT“ 22. – 24. 10. 2014, Litoměřice, hotel Koliba, Česká republika.
 - 8th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TRIBOLOGY, BALKANTRB'14 30thOct.-1st Nov. 2014 SINAIA, ROMANIA.
 - 6. ročník mezinárodní konference NANOCON 2014, 5. - 7. listopadu 2014 Brno, Česká republika.
 - 8th International Forum INOVATOVE TECHNOLOGIES FOR MEDICINE, ITMED'2014, 4. – 6. 12. 2014, Supraśl, Hotel Supraśl, POLAND.
- ✓ Komerzializace v odborných časopisech:
- TECH MAGAZÍN,
 - MANUFACTURING TECHNOLOGY, Journal for Science, Research and Production,
 - JOURNAL OF THE BALKAN TRIBOLOGICAL ASSOCIATION.
- ✓ Integrita povrchu: Referovaná technologie na Česko-Polsko-Bulharském semináři, Liberec 19. 09. 2014.



3. Mezinárodní konference „Mikroskopie a NDT“ 22. – 24. 10. 2014, Litoměřice, Česká republika





8th INTERNATIONAL CONFERENCE ON TRIBOLOGY, BALKANTRB'14 30th Oct.-1st Nov. 2014 SINAIA, ROMANIA



6. ročník mezinárodní konference NANOCON 2014, 5. - 7. listopadu 2014 Brno, Česká republika.

Slabé stránky: Jsou eliminovány rozborem rizik projektu

Hrozby:

- ✓ Předčasné ukončení realizace projektu.
- ✓ Přerušení/ukončení dodávek procesních kapalin či nanoaditiv, které byly selektovány jako nejvhodnější.
- ✓ Problém je eliminován selekcí náhradních dodavatelů na trhu.



ZÁVĚRY

v rámci IA5 Optimalizace užitečných vlastností procesních kapalin s
využitím nanostruktur

TECHNOLOGIE OBRÁBĚNÍ

1. Hodnocení trvanlivosti nástroje při frézování s použitím různých procesních kapalin (viz příloha číslo 1 – zpráva)

Rozptyl zjištěných hodnot trvanlivosti byl u převážné většiny měření trvanlivosti značný. Největší rozptyl hodnot vykazují experimenty čelního frézování s použitím procesní kapaliny 65H Ultra, kdy byla zjištěna trvanlivost $26 \pm 20,61$ min. V tomto případě dosahuje procentuální podíl velikosti konfidenčního intervalu ve vztahu ke zjištěné absolutní hodnotě střední trvanlivosti hodnotu 79,27 %. Naopak nejmenší rozptyl hodnot trvanlivosti vykazují experimenty čelního frézování s použitím procesní kapaliny Hocut B65, kdy byla zjištěna trvanlivost $8,6 \pm 0,31$ min. Při experimentech s procesní kapalinou Hocut B65 byla dosažena velmi malá trvanlivost frézy, ale procentuální podíl velikosti konfidenčního intervalu ve vztahu ke zjištěné absolutní hodnotě střední trvanlivosti je příznivý, protože nabývá hodnoty 3,60 %, což svědčí o stabilitě naměřených hodnot trvanlivosti.

2. Hodnocení trvanlivosti nástroje při soustružení s použitím různých procesních kapalin (viz příloha číslo 1 – zpráva)

Z uvedeného přehledu je zřejmé, že při experimentech soustružení s použitím procesních kapalin ToolWay S 455N, 20H EXTRA, 10H EXTRA a 65H ULTRA nebyl zjištěn žádný rozptyl zjištěných hodnot trvanlivosti břitu, tzn., že naměřené hodnoty trvanlivosti byly absolutně stabilní a při 5-ti opakovaných měřeních byla zjištěna stále stejná trvanlivost. Při soustružení s použitím procesních kapalin VASCO 1000, Hocut HS 9700, ToolWay E 655N, 20H ULTRA, Hocut B65 a UNIVERSAL byly určité rozptyly hodnot trvanlivosti břitu zjištěny. Největší rozptyl hodnot vykazuje experiment soustružení s použitím procesní kapaliny Hocut B65, kdy byla zjištěna trvanlivost $11,69 \pm 3,06$ min. V tomto případě dosahuje procentuální podíl velikosti konfidenčního intervalu ve vztahu ke zjištěné absolutní hodnotě střední trvanlivosti hodnotu 26,17 %.



ZÁVĚRY

v rámci IA5 Optimalizace užitečných vlastností procesních kapalin s
využitím nanostruktur

TRIBOLOGIE

Hodnocení koeficientu tření (viz příloha číslo 2 – zpráva)

Tribologie zahrnuje procesy vzájemného působení na rozhraní mezi pevnými, kapalnými a plynnými tělesy. Úkolem tribologie je zajistit, aby vzájemný pohyb dvou povrchů probíhal s co nejmenší ztrátou energie a materiálů. Tyto faktory charakterizují tribologické vlastnosti nově vzniklého funkčního povrchu s využitím lubrikantů. Tribologické vlastnosti popisují především koeficient tření a opotřebení, které závisí na typu tření a mechanismu opotřebení. Při zkoumání třecích projevů a účinků pohlížíme na soustavu tvořenou dvěma tělesy, jejich stykovými plochami a látkou, která je mezi nimi a okolím, jako na tribologický systém. Tření má značný vliv na technologické vlastnosti procesních kapalin a může vést ke snížení životnosti a změnu jejich funkčních vlastností. Životnost mazacích, chladicích, procesních kapalin je jedním ze základních aspektů, které určují kvalitu kapaliny, jejich působení při technologickém procesu a ekonomickou nákladovost.

Ve výzkumných experimentech se popisuje mechanismus procesu vzájemného působení třecích elementů a jejich opotřebení. Experiment modeluje procesy při třískovém obrábění a umožňuje predikci chování procesních kapalin při jejich praktickém nasazení. Použití procesních kapalin při obrábění eliminuje etapu nárůstu koeficientu tření na začátku procesu a vede ke snížení opotřebení řezných nástrojů.

Optická mikroskopie umožňuje získat informaci o míře opotřebení kuličky a šířce drážky odebraného materiálu při definovaných experimentálních podmínkách. Příslušný software dává možnost naměřit rozdíly opotřebení kuličky při použití různých procesních kapalin a pak vyhodnotit zda konkrétní PK má dobré či špatné mazací schopnosti.



ZÁVĚRY

v rámci IA5 Optimalizace užitečných vlastností procesních kapalin s využitím nanostruktur

BIOLOGIE

1. BIOLOGICKÉ TESTY (viz příloha číslo 3 – zpráva)

Kontrolní měření čistých nanočástic prokázalo, že nevhodnější částice k potlačení bakteriálního bujení jsou nanočástice typu nano-Si (35 %), nano-Ag (30 – 60 %) a nano-Ag+vitC (55 – 70 %), kde výraznější toxický účinek byl sledován u E. coli. Pro bakteriální kmen P. aeruginosa je respirace při pH9 3× vyšší než při pH7, P. aeruginosa je schopna se velice dobře přizpůsobit podmínkám vyššího pH. Kontrolní měření čistého BSM média po tribologickém měření (tj. vzorek po tribologii a bez dodané bakteriální kontaminace) prokázal přítomnost mikrobiální kontaminace. U vzorku dochází v průběhu tribologického měření k bakteriální kontaminaci (bakterie jsou schopny daného prostředí využívat a dále se množit). V kapalinách je dominantní aerobní respirace (hodnoty respirace spotřeby kyslíku jsou 8.6× vyšší než spotřeby oxidu uhličitého).

Nejvyšší biocidní účinek čistých procesních kapalin po 3. měsících byl naměřen pro vzorek 20HUltra.

Přídavek nanočástic Di do procesních kapalin způsobil nejprve redukcí počtu buněk, časem se však počet buněk zvyšuje (ve všech typech procesních kapalin, před i po tribologii [s výjimkou VASCO 1000, kde počet buněk klesá]), nanočástice Di nemají v dlouhodobém měřítku významnější vliv (způsobují převážně pozitivně stimulační vliv na bakteriální růst). Přídavek nanočástic-Si a Ti do procesních kapalin způsobil redukcí počtu buněk dokonce i po 120 - dnech experimentu se počet buněk významně nemění (před i po tribologii, pouze u vzorku 65H Ultra dochází k růstu). Nanočástice Si a Ti v procesních kapalinách před i po tribologii mají v dlouhodobém měřítku vliv na redukcí bakteriálního množení avšak pouze pro procesní kapaliny U20 nebo VAS.

Přídavek nanočástic Ag do procesních kapalin způsobil redukcí počtu buněk dokonce i po 70 - dnech experimentu počet buněk dále klesá (ve všech vzorcích s EC či PA). Nanočástice Ag mají v dlouhodobém měřítku vliv na redukcí bakteriálního množení. Přídavek kyseliny askorbové (vitaminu C) do vzorku způsobuje další inhibici (avšak pouze pro bakteriální kmen E. coli, pro P. aeruginosa vliv kyseliny askorbové pozorován nebyl). Nejvýznamnější biocidní účinek Ag byl pozorován pro 65H Ultra. Po 2. měsíci expozice byl ve sledovaných vzorcích pozorován vliv nanočástic Ag na oba sledované bakteriální kmene, a to s výsledkem snížené respirační aktivity vůči kontrolnímu vzorku (23 % u kmene EC a 30 % u kmene PA).



Ve všech měřených vzorcích procesních kapalin bez plniva, ale také s plnivem Di, Si a Ti postupně klesalo pH, ať už vzorky prošly tribologickým měřením nebo ne. Lišily se pouze výsledky vzorků obsahujících nanočástice Ag, případně Ag + kyselina askorbová, kdy po prvním měsíci došlo k poklesu pH, po druhém měsíci však pH v těchto vzorcích mírně stoupla. Což ukazuje na biocidní účinky těchto vzorků, především tedy nanočástic Ag. K největšímu poklesu pH došlo vždy ve vzorku U65, ať už s nanočásticemi nebo bez nich. Měrná elektrická vodivost měla obrácený trend, ve všech vzorcích stoupala. Chemická spotřeba kyslíku klesla v průběhu experimentu v rozmezí 1 – 17 %. Podle těchto parametrů mají nejlepší biocidní účinky nanočástice Ag.

Test genotoxicity (mikro-nukleární test) by neměl překročit 50 – 60 %. Pouze vzorek (Vasco 1000) použitý v nejvyšším ředění (C-0.0005), nepřekročil uvedenou hranici.

Vzorky procesních kapalin, které lze mísit s nanočásticemi s cílem zvýšit baktericidní účinky procesních kapalin jsou 20H Ultra +Si (po tribologii), 65H Ultra + Ag, 65H Ultra+Ag+C, Vasco 1000+Ti.



ZÁVĚRY

v rámci IA5 Optimalizace užitečných vlastností procesních kapalin s využitím nanostruktur

CHEMIE

CHEMICKÁ STABILITA PROCESNÍCH KAPALIN (viz příloha číslo 4 – zpráva)

V rámci projektu procesních kapalin byly úspěšně analyzovány koncentráty vzorků 65 H ULTRA, 10 H EXTRA, VASCO 1000, 20 H ULTRA, 20 H EXTRA a UNIVERSAL. Pomocí spektrálních metod (GC-MS) byly identifikované jednotlivé látky, které se v PK nacházejí. Ke stanovení látek byly využité dvě kvalitativní analýzy, první z nich byla provedena metodou statické HS-GC-MS (z angl. Head Space – Gas Chromatography – Mass Spectrometry) za zvýšené teploty. Druhá metoda, SPME-GC-MS (Solid-Phase MicroExtraction–Gas chromatography–Mass spectrometry) za pomoci sorpčních SPME vláken, se osvědčila především u analýzy 10%-ních roztoků PK.

Vybrané kapaliny 65 H Ultra a VASCO 1000 byly podrobené tribologii a frézování. Následná analýza vybraných PK po technologických procesech nepotvrdila, že by docházelo k významné změně složení PK a tím k její degradaci. Z toho lze usoudit, že PK nebyly dostatečně zatížené, tak jak bychom mohli očekávat při využití PK v průmyslových procesech.

Dále se podařilo prokázat, že nedochází ke změně složení PK po přidání různých aditiv (AgNO_3 , kyselina askorbová) do 5 % roztoků PK. Což potvrdilo také měření povrchového napětí u některých takto připravených kapalin, kde nedochází k významným změnám.

U kapalin, které prošly technologickým procesem v průmyslu lze soudit, že zde nedochází z hlediska kvality ke změnám v chemickém složení, ale dochází ke snížení/zvýšení koncentrace přítomných látek v PK oproti čistým roztokům. Avšak přesnější vysvětlení těchto změn závisí na přesných podmínkách, za jakých byly tyto kapaliny použity.

