



Zastosowanie materiałów grafenowych w tribologii — analiza stanu zagadnienia i badania wstępne

IGOR JAKUB DĄBROWSKI¹, PATRYCJA MAGDALENA NOGAS¹,
TADEUSZ KAŁDOŃSKI¹, BARBARA NASIŁOWSKA²,
MAŁGORZATA DJAS³

Wojskowa Akademia Techniczna, ¹Wydział Mechaniczny, ²Instytut Optoelektroniki,
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, dabrowski.igo@gmail.com,

³Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Streszczenie. Publikacja ma na celu przybliżenie podstawowych informacji na temat jednego z najbardziej interesujących materiałów ostatnich lat, jakim jest grafen. Zamieszczono w niej informacje dotyczące struktury grafenu oraz niezwykłych właściwości, jakie z niej wynikają. Przedstawione zostały również metody wytwarzania grafenu oraz obszary techniki, w jakich opisywana substancja znajduje zastosowanie, oraz to, jak może zostać wykorzystana w przyszłości. Szczególną uwagę poświęcono formom zastosowania grafenu w tribologii, obejmującym wykorzystanie wspomnianej substancji w materiałach kompozytowych, powłokach ochronnych oraz jako dodatku do substancji smarnych. Publikacja została opracowana w oparciu o informacje i wyniki badań, zamieszczone w krajowych oraz zagranicznych artykułach, a także wyniki wstępnych badań własnych. Wyniki tych badań dotyczą zmian podstawowych parametrów smarnościowych substancji (oleju i smaru plastycznego) zawierających różną ilość tlenu grafenu (lub porównawczo heksagonalnego azotku boru). Rezultaty potwierdziły korzystny wpływ obecności tlenu grafenu w substancji smarującej na jej właściwości smarnościowe.

Słowa kluczowe: tribologia, substancje smarne, grafen, tlenek grafenu

DOI: 10.5604/01.3001.0013.3006

1. Wstęp

Poszukiwanie nowych materiałów stanowi jeden z obszarów nauki, którym zajmują się instytuty badawcze całego świata. Głównymi przesłankami warunkującymi szukanie nowych substancji są rosnące wymagania użytkowników maszyn

i urządzeń, którym stosowane obecnie materiały nie są w stanie sprostać. Jednym z materiałów, który w ostatnich latach wzbudza zainteresowanie naukowców, jest grafen oraz jego różnorodne odmiany.

Grafen stanowi jedną z alotropowych odmian węgla, do których można również zaliczyć, między innymi diament oraz grafit. Substancja ta posiada niezwykle właściwości, sprawiające, że może być stosowana w wielu różnych obszarach techniki. Wartość poszczególnych parametrów charakteryzujących materiały grafenowe jest uzależniona głównie od czystości struktury, jej uporządkowania oraz ich grubości, co w znacznej mierze zależy od metody wytwarzania, jaka została zastosowana podczas procesu produkcji. Dzięki wyjątkowym właściwościom, przewyższającym w znacznym stopniu parametry dotychczas stosowanych materiałów, obecnie prowadzi się liczne badania zastosowania grafenu w wielu różnych dziedzinach techniki, do których należy zaliczyć również tribologię.

W niniejszej pracy przedstawione zostały najnowsze, podstawowe informacje dotyczące grafenu, obejmujące jego właściwości, metody wytwarzania oraz możliwości zastosowania, w szczególności w tribologii. Publikację opracowano w oparciu o informacje zamieszczone w krajowej i zagranicznej literaturze oraz wyniki własnych badań wstępnych.

2. Rys historyczny

Pierwsza wzmianka na temat istnienia dwuwymiarowej struktury węglowej, jaką stanowi grafen, pochodzi z roku 1947, kiedy to kanadyjski fizyk Philip Russel Wallace w pracy *The Band Theory of Graphite* stwierdził teoretyczną możliwość istnienia jednoatomowej struktury węglowej, jednak większość naukowców sądziła, że samodzielne istnienie wspomnianej struktury jest termodynamicznie niemożliwe. W roku 1962 kwestia dwuwymiarowej struktury węglowej została poruszona po raz kolejny, tym razem przez niemieckiego chemika Hannsa-Petera Boehma. W wyniku obserwacji struktury grafitu przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej oraz rentgenografii (dyfrakcją promieniami X) drobnych cząstek grafitu stwierdził on, że grafit składa się ze struktur węglowych o grubości jednego atomu, które nazwał grafenem (ang. *graphene*). Jednak również to odkrycie nie zyskało uznania w środowiskach naukowych, z tych samych przyczyn co w przypadku odkrycia dokonanego przez P.R. Wallace'a [9, 14].

Przełom w badaniach dotyczących grafenu nastąpił w roku 2004, kiedy to, po raz pierwszy w historii, udało się pozyskać wyizolowaną, jednoatomową strukturę węglową. Odpowiedzialni za to odkrycie naukowcy pochodzenia rosyjskiego, Konstantin Novoselov oraz Andre Geim z Uniwersytetu w Manchesterze, otrzymali grafen w sposób niezwykle prosty — przyklejali do bloczku grafitowego taśmę samoprzylepną, a następnie ją odrywali i dokonywali oględzin otrzymanej próbki pod mikroskopem.

Badanie było powtarzane aż do oddzielenia z bloczku pojedynczej warstwy węglowej. Sześć lat później, w roku 2010, naukowcy ci zostali uhonorowani za swoje odkrycie nagrodą Nobla z dziedziny fizyki [9, 14]. Dzięki nim grafen zaczął stanowić obiekt badań wielu potężnych koncernów, do których można zaliczyć takie firmy jak Samsung czy IBM. Badania dotyczące nanostruktur węglowych były prowadzone również przed rokiem 2010, jednak nie na tak szeroką skalę [9]. Główną przyczyną tak dużego zainteresowania grafenem są posiadane przez ten materiał właściwości, dzięki którym może być on stosowany w wielu różnorodnych obszarach techniki, co zostało bardziej szczegółowo opisane w dalszej części opracowania.

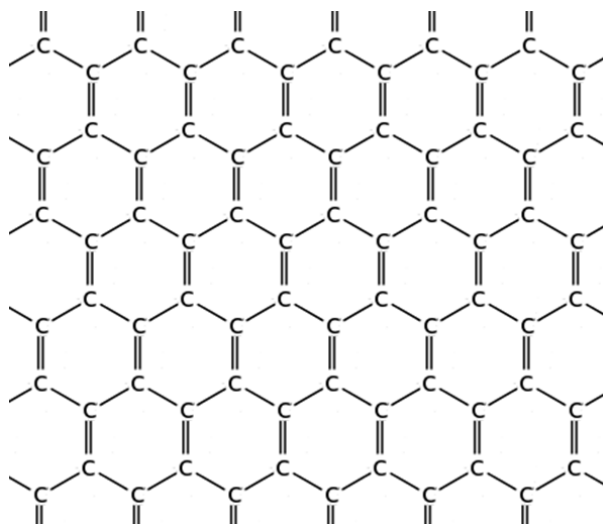
Wkład w rozwój badań związanych z materiałami grafenowymi mają również polskie instytucje badawcze — sztandarowym przykładem jest Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie [37]. Opracował on technologię wytwarzania grafenu poprzez osadzanie warstw grafenowych na podkładach z węgla krzemu, co zostało opisane w dalszej części publikacji. Obecnie najwięcej badań związanych z zastosowaniem grafenu w różnorodnych obszarach techniki jest realizowanych przez naukowców z chińskich ośrodków badawczych.

3. Właściwości grafenu

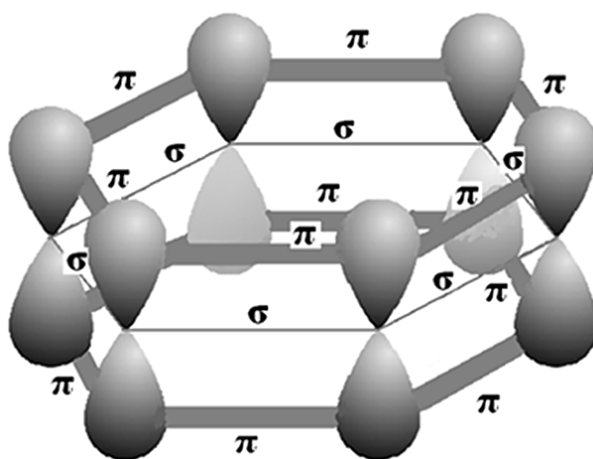
Tematyce grafenu, uważanego obecnie za „materiał przyszłości”, poświęconych zostało wiele publikacji, zarówno krajowych, jak i zagranicznych, dlatego też w tym artykule omówione zostały tylko podstawowe kwestie dotyczące wspomnianego materiału.

Na ogół grafenem nazywany jest materiał, który posiada dwuwymiarową, heksagonalną strukturę (grubość jednego atomu), w skład której wchodzi wyłącznie atomy węgla, połączone ze sobą za pomocą mocnych wiązań kowalencyjnych σ , o długości 0,142 nm i energii 3,6 eV (rys. 1). W praktyce grafenem nazywane są również materiały węglowe, których grubość sięga nawet do 10 atomów węgla (grafen płatkowy) oraz w których składzie chemicznym występują też pierwiastki innego rodzaju niż węgiel lub nawet całe grupy funkcyjne, zwykle tlenowe (tlenek grafenu) [1, 9, 13, 19].

W przypadku struktur, których grubość mieści się w przedziale 2-10 atomów, wiązania π występujące w kierunku prostopadłym do płaszczyzny mają charakter sił van der Waalsa o długości 0,335 nm, a ich energia, a zatem odporność na przetrwanie, jest znacznie mniejsza — wynosi 0,04 eV (rys. 2). Wiązania typu σ występujące w strukturze materiału decydują o właściwościach mechanicznych, natomiast wiązania typu π o właściwościach termicznych i optycznych. Należy podkreślić, że grafenem jest dwuwymiarowa struktura wchodząca w skład trójwymiarowego grafitu, jednak powszechnie można się spotkać z określeniem „grafen wielowarstwowy” (płatkowy), mimo że nie jest już strukturą 2D. W miarę wzrostu liczby warstw właściwości grafenu zbliżają się do właściwości grafitu (powyżej 10 warstw) [23].



Rys. 1. Ideowa struktura grafenu [36]

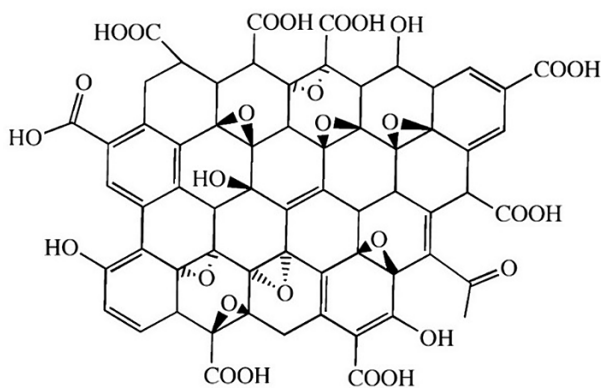


Rys. 2. Wiązania w strukturze grafenu [35]

Wiązania występujące w strukturze grafenu, przedstawione na rysunku 2, stanowią główny determinant definiujący niezwykle właściwości tego materiału. Występowanie w płaszczyźnie poziomej wiązań kowalencyjnych pomiędzy atomami węgla zapewnia strukturze bardzo korzystne właściwości mechaniczne, znacznie przewyższające parametry innych materiałów, na przykład stali. Obecność sił van der Waalsa w płaszczyźnie prostopadłej odpowiada za właściwości elektryczne i termiczne grafenu. Należy jednak zaznaczyć, że wartość poszczególnych cech użytkowych materiału jest uzależniona od udziału w strukturze atomów węgla (im większa, tym lepsze właściwości) oraz liczby

defektów, jakie w niej występują (im mniej, tym lepsze właściwości). Na właściwości grafenu ma również wpływ grubość struktury (liczba warstw grafenowych). W zależności od wymienionych czynników (grubość, czystość, zawartość defektów) grafen może się charakteryzować [9, 14, 29, 30, 34]:

- wytrzymałością mechaniczną, która może być nawet 200 razy większa niż stali o tej samej grubości (np. wytrzymałość na rozciąganie stali 460 MPa a grafenu 130 GPa);
- większą niż stal elastycznością;
- granicą sprężystości sięgającą do 1 TPa;
- małą rezystywnością, której wartość może wynosić około $10^{-8} \Omega \times m$;
- wartością modułu Younga wynoszącą około 0,5 TPa (205-210 GPa dla stali);
- przewodnością cieplną wynoszącą około 1500-5300 W/mK (390 W/mK dla miedzi);
- ruchliwością elektronów, wynoszącą około $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ w temperaturze pokojowej (około $10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ dla krzemu);
- przejrzystością optyczną sięgającą około 97,7%;
- silną hydrofobowością;
- wysoką temperaturą topnienia, sięgającą około 3000 K;
- zdolnością do utrzymywania dużej gęstości prądu, około milion razy większą od miedzi;
- po przeprowadzeniu odpowiedniej obróbki chemicznej (np. poprzez dołączanie atomów wodoru) grafen z „idealnego” przewodnika zmienia się w „idealny” izolator;
- ujemną wartością współczynnika rozszerzalności cieplnej;
- biokompatybilnością;
- nieprzepuszczalnością gazów;
- innymi.



Rys. 3. Struktura tlenku grafenu [11]

Należy zwrócić uwagę, że wymienione właściwości nie dotyczą każdego materiału grafenowego, lecz głównie grafenu najlepszej jakości. Jego wytworzenie jest jednak skomplikowane i kosztowne, dlatego też w praktyce znacznie częściej wykorzystywany jest tlenek grafenu, zawierający w swojej strukturze tlenowe grupy funkcyjne (rys. 3).

Struktura tlenku grafenu (ang. *graphene oxide*, GO) zawiera w sobie różnego rodzaju grupy funkcyjne, których obecność sprawia, że właściwości GO są gorsze w stosunku do czystego grafenu, jednak pozyskanie tlenku grafenu jest prostsze i tańsze. Tlenowymi grupami funkcyjnymi, które mogą wchodzić w strukturę cząstki, są [19]: grupy karboksylowe (-OOH), grupy karbonyłowe (=O), grupy hydroksylowe (-OH), grupy epoksydowe (-O-).

Dwie pierwsze wymienione grupy funkcyjne charakteryzują się hybrydyzacją sp^2 i występują na krawędziach płaszczyzny struktury, natomiast dwie ostatnie cechują się hybrydyzacją sp^3 i zlokalizowane są wewnątrz płaszczyzny (rys. 3). Obecność w strukturze grup tlenowych oraz innego rodzaju defektów strukturalnych przyczynia się do pogorszenia właściwości mechanicznych, termicznych oraz elektrycznych materiału. Dodatkowo obecność grup tlenowych zmniejsza również właściwości hydrofobowe materiału. Zawartość grup tlenowych w tlenku grafenu może zostać zmniejszona poprzez zastosowanie odpowiedniej obróbki, której produktem jest zredukowany tlenek grafenu (ang. *reduced graphene oxide*, r-GO) [1, 9, 11, 14, 15].

4. Wytwarzanie grafenu

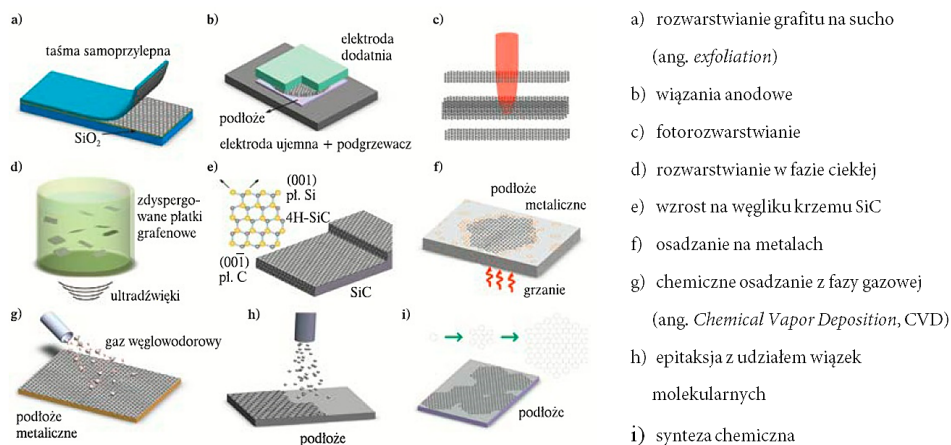
W ramach wcześniejszych rozważań wspomniano, że właściwości materiałów grafenowych są uzależnione od grubości struktury oraz zawartości innych niż węgiel pierwiastków czy całych grup funkcyjnych, a także liczby defektów. Jakość materiałów grafenowych zależy od zastosowanej metody wytwarzania. Metody pozyskiwania grafenu mogą zostać podzielone na:

- laboratoryjne, w ich wyniku otrzymywane są nieznaczne ilości substancji przeznaczonych do celów analitycznych,
- przemysłowe, przy ich wykorzystaniu możliwe jest uzyskanie dużych ilości produktu.

Najpowszechniejsze obecnie stosowane metody otrzymywania grafenu w skali laboratoryjnej zaprezentowano na rysunku 4.

Metoda rozwarstwiania grafitu na sucho polega na mechanicznym, chemicznym, elektrostatycznym lub elektromagnetycznym oddzielaniu pojedynczych warstw grafenowych z grafitu — poprzez pokonywanie sił van der Waalsa wiążących warstwy ze sobą. Metoda ta zyskała popularność dzięki odkryciu Novoselova oraz Geima. Daje ona możliwość uzyskania grafenu o dobrej jakości, w zależności od rozmiarów wykorzystanego w procesie grafitu, jednak nie jest wydajna. Jakość otrzymanego materiału jest uzależniona od uporządkowania struktury wykorzystanego grafitu

lub tlenku grafitu (w tym przypadku produktem jest tlenek grafenu). Proces eksfoliacji może być również prowadzony w ciekłym ośrodku (np. w melaminie) poprzez wstrząsanie lub przy wykorzystaniu fal ultradźwiękowych [1, 9, 14].



Rys. 4. Przykładowe metody wytwarzania materiałów grafenowych [1]

Kolejną często stosowaną w praktyce metodą otrzymywania grafenu jest chemiczne osadzanie par CVD. Jest to epitaksjalna metoda, podczas której z lotnego substratu (np. metanu) pozyskiwany jest stały (lub gazowy) produkt, który osadza się na odpowiednim podłożu (np. folia niklowa). Proces wytwarzania polega na wprowadzeniu gazu zawierającego węgiel do komory reakcyjnej, w której pod wpływem wysokiej temperatury ($\sim 1000^\circ\text{C}$) z gazu wydzielany jest węgiel osadzający się na podłożu. W dalszej kolejności komora jest schładzana, w wyniku czego atomy węgla osadzone na podłożu łączą się ze sobą. Następnie podłoże, na którym jest osadzony grafen, zostaje wytrawione. Dzięki metodzie CVD możliwe jest uzyskiwanie grafenu płatkowego, jednak w strukturze materiału mogą wystąpić różnego rodzaju defekty (np. zrosnięte ziarna) [1, 9, 14].

Inną metodą, dzięki której możliwe jest otrzymywanie grafenu, jest wzrost na węglu krzemu. W tym przypadku grafen jest pozyskiwany poprzez sublimację atomów krzemu w wysokiej temperaturze ($\sim 1300^\circ\text{C}$) i przy niskim ciśnieniu (próżnia). W wyniku rosnącej temperatury z węgla sublimuje krzem, co jest wynikiem różnic w prężności par pomiędzy krzemem a węglem. Pozostałe na powierzchni atomy węgla łączą się ze sobą, tworząc grafen. Jakość otrzymanego grafenu jest uzależniona od uporządkowania struktury wykorzystanego węgla. W rozwój metody epitaksjalnego wzrostu na SiC swój wkład miał wspomniany wcześniej Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie, wprowadzając do komory reakcyjnej argon, który zapobiega rozpadowi podłoża i defektowaniu struktury węgla, oraz propan, z którego osadza się dodatkowy węgiel. Dzięki zastosowaniu metody

epitaksjalnego wzrostu możliwe jest uzyskiwanie płatków grafenu o dobrej jakości i dużych rozmiarach [1, 9, 14].

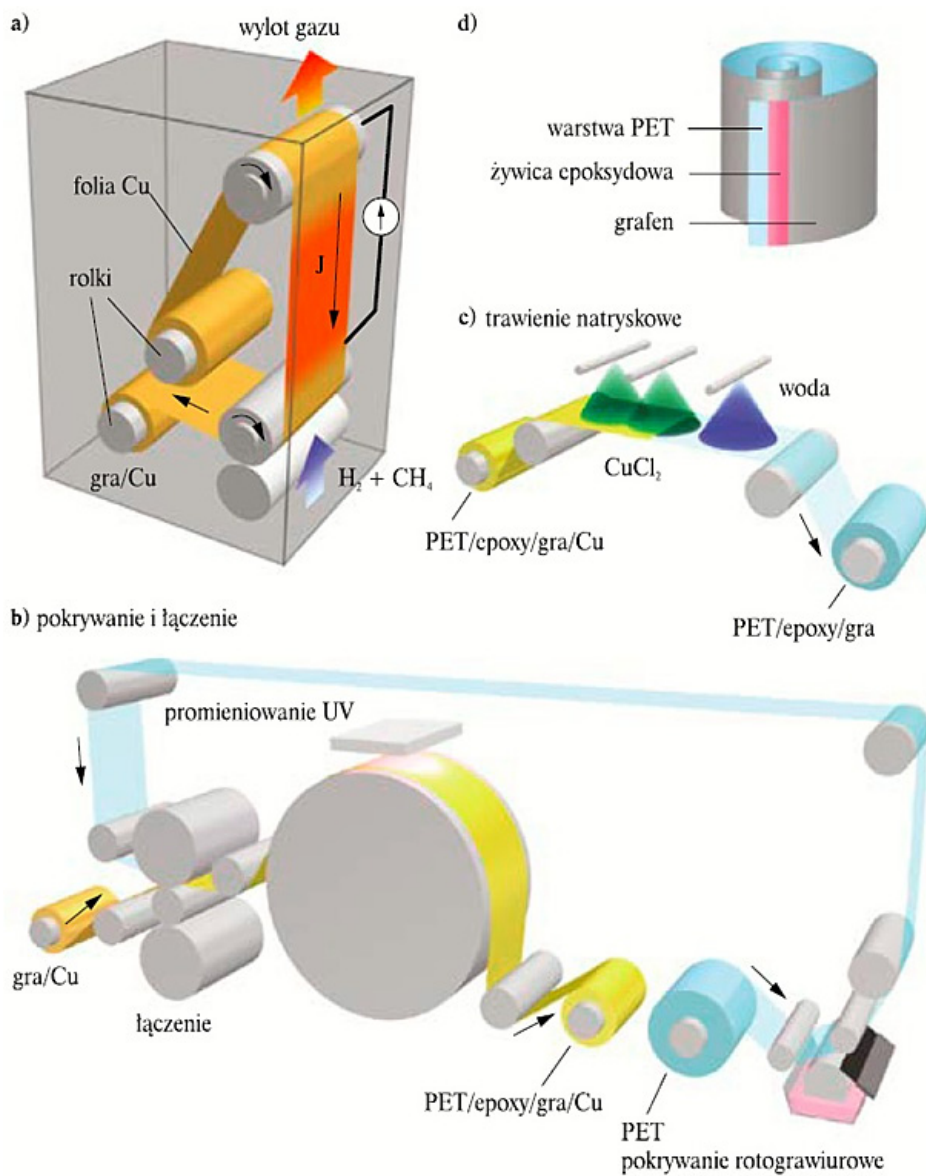
Cechy charakterystyczne wybranych metod pozyskiwania grafenu zostały zaprezentowane w tabeli 1.

TABELA 1

Cechy wybranych metod otrzymywania grafenu [1]

Metoda syntezy grafenu	Cechy charakterystyczne
Eksfoliacja w fazie ciekłej	<ul style="list-style-type: none"> • mała skalowalność; • mała wydajność; • umiarkowana jakość; • małe koszty; • zanieczyszczony produkt
Chemiczne osadzanie par	<ul style="list-style-type: none"> • umiarkowana skalowalność; • duże koszty; • dobra jakość; • duże temperatury procesu
Rozcinanie nanorurek węglowych	<ul style="list-style-type: none"> • umiarkowana skalowalność; • duża wydajność; • dobra jakość; • małe koszty
Epitaksjalny wzrost na węglu krzemu	<ul style="list-style-type: none"> • dobra jakość; • duża wydajność; • duże koszty; • duże temperatury procesu
Mikromechaniczna eksfoliacja	<ul style="list-style-type: none"> • mała skalowalność; • dobra jakość; • duże koszty
Chemiczna redukcja tlenku grafenu	<ul style="list-style-type: none"> • duża skalowalność; • małe koszty; • zanieczyszczony produkt; • duże zagęszczenie defektów

W kontekście przemysłowego wytwarzania grafenu dotychczas nie została opracowana efektywna i ekonomiczna metoda umożliwiająca produkcję jego znacznych ilości. Obecnie uwagę poświęca się głównie możliwościom zwiększania skali produkcji metod laboratoryjnych, w szczególności metody chemicznego osadzania par CVD oraz epitaksjalnego wzrostu [10]. Przykładem może być technologia zaproponowana przez naukowców z Sony Corporation, której schemat przedstawiono na rysunku 5.



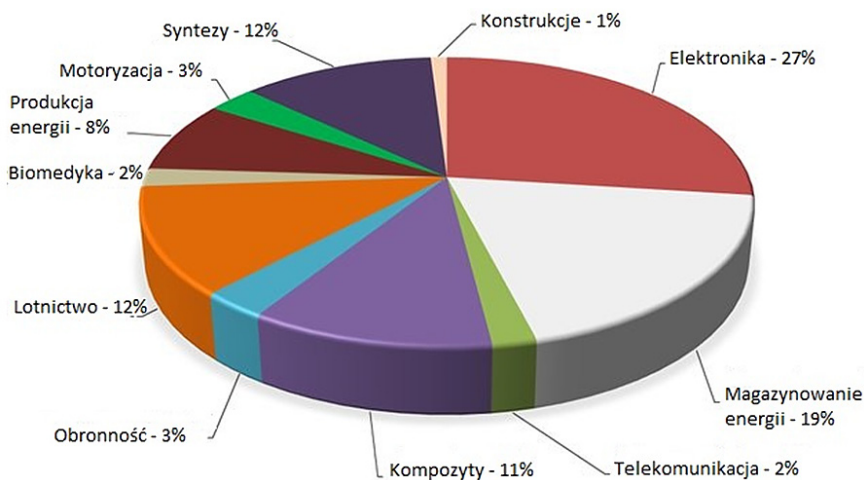
Rys. 5. Schemat ciągłej syntezy grafenu na folii miedzianej metodą CVD [14]

5. Zastosowanie grafenu

Dzięki opisanym wcześniej właściwościom grafenu, przewyższającym właściwości dotychczas stosowanych materiałów, może on zostać wykorzystany w wielu obszarach nauki i techniki. Najważniejsze z nich, w których użycie grafenu może przynieść największe korzyści, to [15, 27]:

- elektronika,
 - aparatura medyczna,
 - materiały kompozytowe,
 - przemysł szklarski,
 - tribologia,
 - urządzenia optyczne,
- a także wiele innych.

Na rysunku 6 przedstawione zostały przemysłowe obszary zastosowania materiałów grafenowych.



Rys. 6. Zastosowanie grafenu [9]

Na podstawie rysunku 6 można zauważyć, że głównymi obszarami zastosowania materiałów grafenowych są elektronika oraz magazynowanie energii. Niewątpliwie jeden z najciekawszych obszarów stanowi elektronika, co wynika z właściwości grafenu, w znaczny sposób przewyższających parametry krzemu. Należy jednak zaznaczyć, że grafen stosowany w elektronice musi być wysokiej jakości, to znaczy musi mieć odpowiednią czystość, odpowiadającą za ruchliwość elektronów. Przykładami urządzeń, w których materiały grafenowe mogą znaleźć zastosowanie, są [14]:

- ekrany dotykowe,
- e-papier,

- elastyczne wyświetlacze OLED (ang. *Organic light-emitting diode*),
- tranzystory pracujące w zakresie częstotliwości radiowych,
- bramki logiczne,
- urządzenia mikro- i nanoelektromechaniczne MEMS (ang. *Micro Electro-Mechanical Systems*) i NEMS (ang. *Nano Electro-Mechanical Systems*).

Grafen stanowi również niezwykle użyteczny materiał wykorzystywany w procesach przemieszczania oraz magazynowania energii, na przykład w bateriach oraz kondensatorach, które mogą być stosowane w samochodach elektrycznych. Innym obszarem zastosowania grafenu są materiały kompozytowe, które mogą być wykorzystywane w budownictwie, narzędziach, sprzęcie sportowym, karoseriach pojazdów (samochodów, samolotów) i wielu innych. Wprowadzanie do kompozytów grafenu pozwala znacznie zwiększyć ich wytrzymałość przy jednoczesnym obniżeniu masy. Zastosowanie grafenu w konstrukcjach budowlanych dodatkowo umożliwia ich zwiększoną elastyczność. Materiały grafenowe mogą być również stosowane w produkcji wytrzymałych, lekkich szyb, znajdują także zastosowanie w produkcji różnego rodzaju farb i powłok ochronnych. Kolejnymi obszarami zastosowania grafenu są medycyna oraz bioinżynieria, w ramach których grafen wykorzystywany jest do diagnozowania, leczenia oraz monitorowania stanu organizmu. Grafen może prawdopodobnie znaleźć zastosowanie w tribologii, między innymi jako dodatek do substancji smarowych, co zostało szczegółowo przedstawione w dalszej części publikacji. Należy jednak zaznaczyć, że zastosowanie grafenu w poszczególnych obszarach techniki wymaga jego uprzedniego odpowiedniego przygotowania. Dodatkowo część potencjalnych obszarów zastosowania materiałów grafenowych znajduje się dopiero w fazach badań wstępnych, które wymagają uzupełnienia i rozwinięcia [1, 9, 14, 27].

Dalsza część opracowania została poświęcona użyciu grafenu w tribologii, w ramach której może on znaleźć zastosowanie:

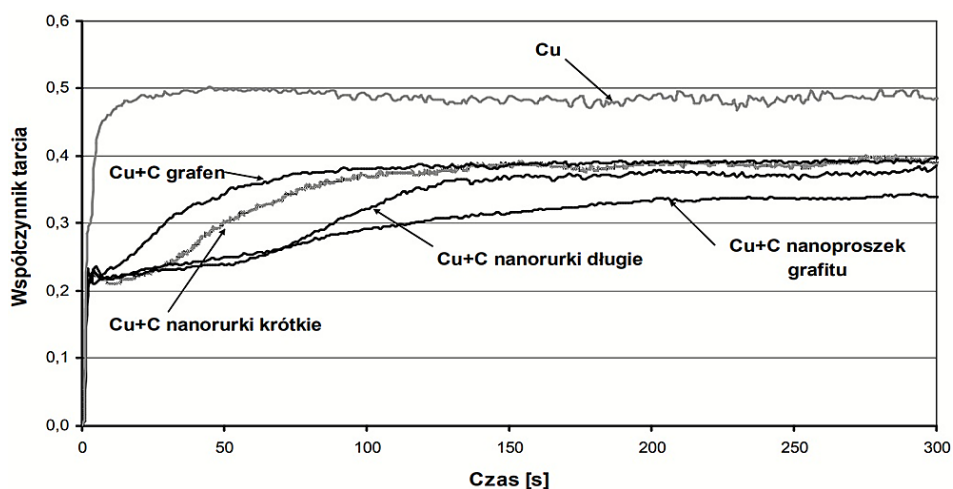
- w materiałach kompozytowych, współpracujących w ramach węzłów tarcia,
- jako powłoka ochronna, nanoszona na powierzchnie współpracujących elementów,
- jako dodatek do substancji smarnych, takich jak oleje i smary plastyczne.

6. Zastosowanie grafenu w tribologii

6.1. Zastosowanie grafenu w materiałach kompozytowych

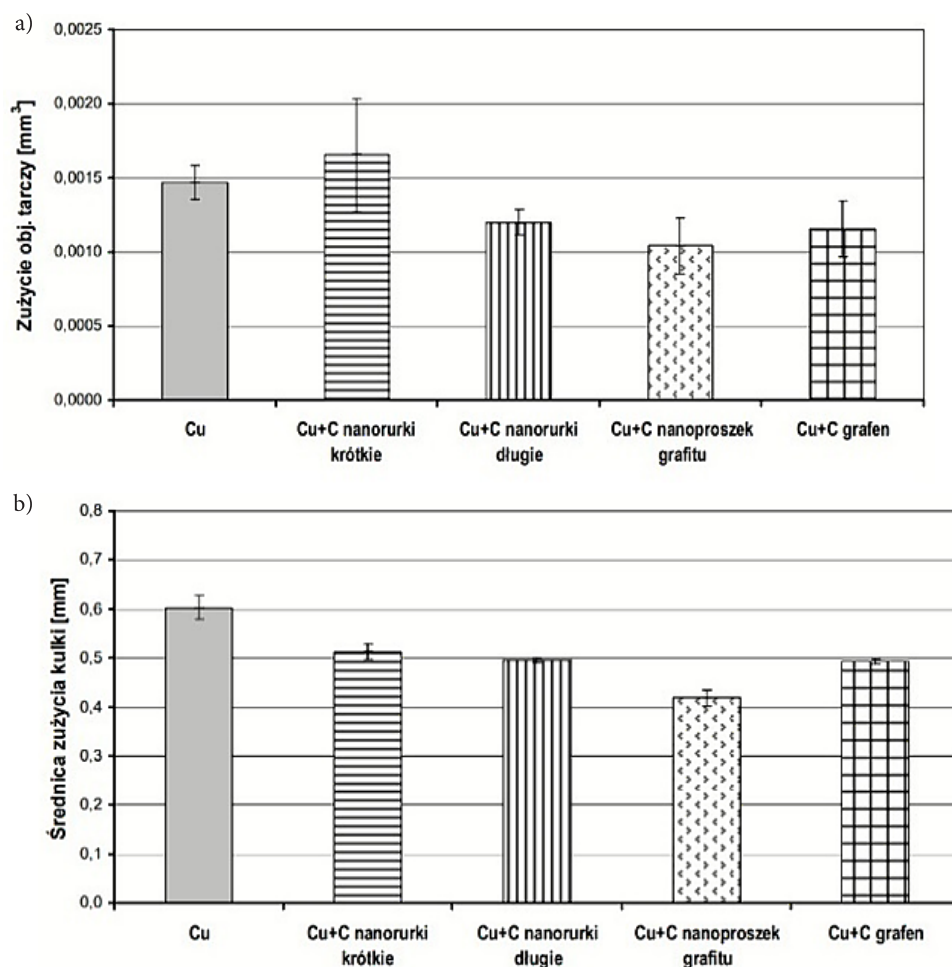
Pierwszym potencjalnym obszarem zastosowania grafenu w tribologii jest wprowadzanie tej substancji w skład struktury materiałów wykorzystywanych w ramach poszczególnych węzłów tarcia. Przykładem zastosowania materiałów węglowych (nanorurek węglowych różnej długości, grafenu, proszku grafitu) w kompozytach jest

wprowadzanie ich do proszków miedzi, co opisano w pracy [4]. Dzięki właściwościom materiałów węglowych, ich wprowadzenie do materiałów kompozytowych pozwala na znacznie efektywniejsze odprowadzanie ciepła z węzła (znaczna przewodność cieplna materiałów grafenowych) oraz na zmniejszenie wartości współczynnika tarcia. W badaniach, opisanych w pracy [4], poszczególne materiały węglowe zostały wprowadzone do proszku miedzi w ilości 3% objętości. Testy tribologiczne przeprowadzono w skojarzeniu kula–dysk tribotestera SRV (*Schwingungs Reibung und Verschleiss*) firmy Optimol Instruments Prueftechnik, podczas ruchu oscylacyjnego ślizgowego, przy obciążeniu 20 N przez 300 s. Wartości współczynnika tarcia otrzymane podczas tych badań zostały przedstawione na rysunku 7. Na rysunku 8 znajdują się wyniki pomiarów zużycia objętościowego płytki oraz średnic skaz zużycia na kulach.



Rys. 7. Wartość współczynnika tarcia dla poszczególnych kompozytów [4]

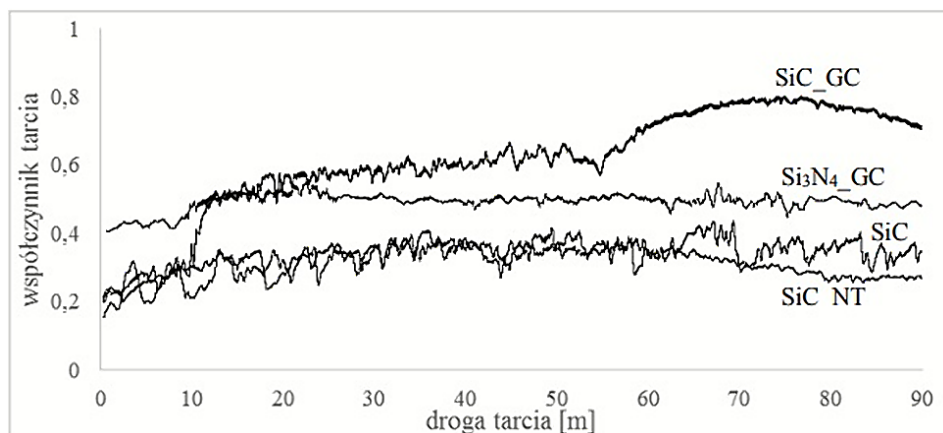
Autor pracy [4] stwierdził na podstawie otrzymanych wyników (rys. 7), że wprowadzenie dowolnego materiału węglowego pozwoliło na zmniejszenie wartości współczynnika tarcia w stosunku do samego proszku miedzi, a najkorzystniejsze wartości zostały otrzymane dla kompozytu proszku miedzi z nanoproiszkiem grafitu. Najmniejsze zużycie objętościowe płytki oraz najmniejszą średnicę śladu zużycia kuli (rys. 8) zaobserwowano dla kompozytu zawierającego nanoproiszek grafitu. W publikacji [4] stwierdzono, że odporność na zużywanie kompozytów zawierających nanomateriały węglowe jest uzależniona od zdyspergowania w nich węgla (najlepsze wyniki otrzymano dla nanoproiszku grafitu oraz proszku grafenu, mających mniejsze wymiary od nanorurek).



Rys. 8. Zużycie objętościowe (a) i średnica skaz zużycia na kulach (b) dla poszczególnych kompozytów [4]

Właściwości nanostruktur węglowych: nanorurek węglowych CNTs (ang. *Carbon NanoTubes*) w 1% masy oraz cząstek zeszkłonego węgla GC (ang. *Glassy Carbon*) w 5% masy w materiałach kompozytowych zostały również zbadane w ramach pracy [13], w której przeanalizowano ich wpływ na wartość współczynnika tarcia oraz zużycie kompozytów na osnowie aluminiowej. Badania zostały przeprowadzone w trzech wariantach temperatury (otoczenia, gdy dokładna wartość nie została sprecyzowana; 450°C; 550°C). Testy w temperaturze otoczenia przeprowadzono w skojarzeniu trzpień–tarcza przy obciążeniu 50 N, natomiast testy w zwiększonych temperaturach zostały przeprowadzone w skojarzeniu kula–tarcza, przy wykorzystaniu tribotestera firmy CSM Instruments SA, przy obciążeniu 10 N. Otrzymane wyniki wskazują,

że wprowadzenie do struktury kompozytów na osnowie aluminiowej nanostruktur węglowych przyczynia się do zmniejszenia oraz stabilizacji wartości współczynnika tarcia oraz do zmniejszenia wartości zużycia elementów. Na rysunku 9 przedstawiono przebieg współczynnika tarcia dla poszczególnych kompozytów.



Rys. 9. Wartość współczynnika tarcia dla poszczególnych kompozytów [13]

6.2. Zastosowanie grafenu jako powłok ochronnych

Innym obszarem zastosowania nanostruktur węglowych w tribologii jest ich wykorzystanie jako powłok ochronnych. Zagadnienie to zostało opisane w publikacjach: krajowej [31] oraz zagranicznej [2], w ramach których do badań używano różnego rodzaju struktur węglowych nanoszonych na elementy współpracujące w ramach rozmaitych węzłów tarcia. W pracy [2] zamieszczona została tabela (tabela 2), w której zaprezentowano zestawienie typowych wartości współczynnika tarcia oraz zachodzących mechanizmów zużycia dla różnego rodzaju powłok, podczas tarcia suchego lub w obecności wilgoci, jednak nie zamieszczono w niej szczegółowych wyjaśnień na temat pomiarów poszczególnych powłok.

Zgodnie z tabelą 2 materiały grafenowe charakteryzują się korzystnymi wartościami współczynnika tarcia przy znikomej grubości powłoki.

W publikacji krajowej [31] znajdują się odwołania do innych badań zagranicznych, w ramach których analizowano wpływ nanoszenia nanorurek węglowych na powierzchnię nośną tłoka silnika spalinowego, co umożliwiło redukcję tarcia o około 10%.

TABELA 2

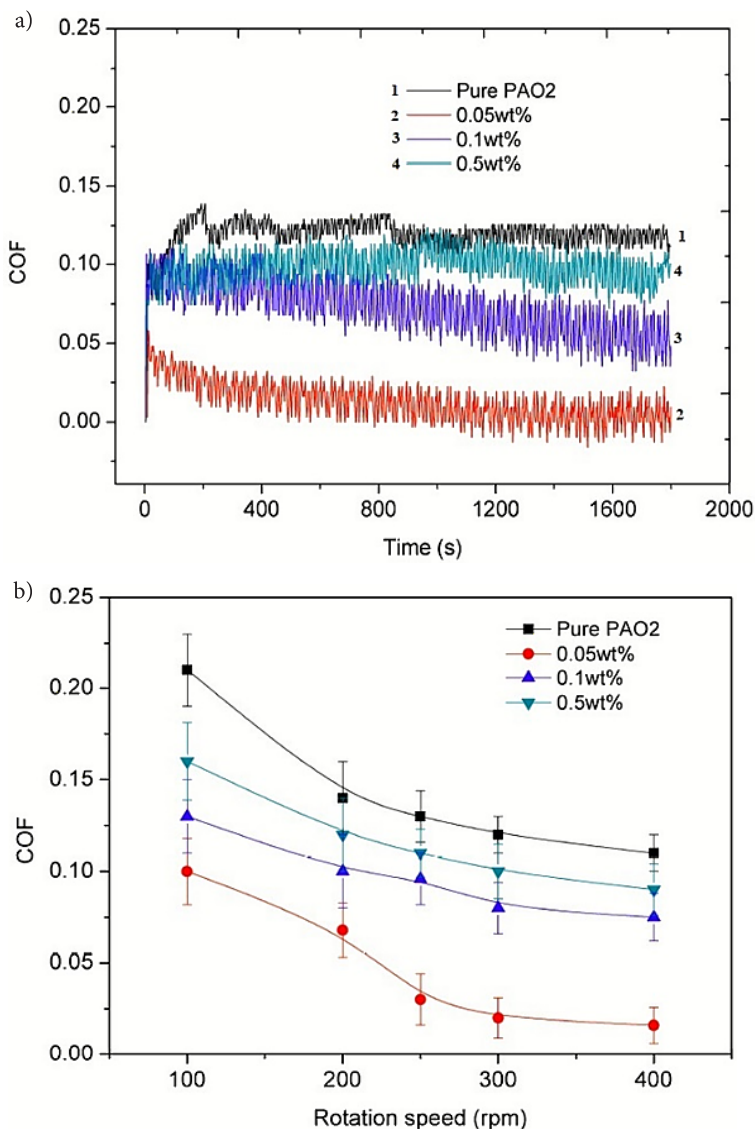
Przegląd właściwości tribologicznych różnego rodzaju powłok [2]

Powłoka	Metoda naniesienia	Grubość [μm]	Typowa wartość współczynnika tarcia	Mechanizm zużywania
Grafit	Piroliza, ewaporacja (parowanie)	0,2-5	suche: 0,5-0,6 wilgotne: 0,1-0,2	Łuszczenie, inkluzja wodna
Powłoka typu DLC (ang. <i>Diamond like carbon</i>)	Napyłanie, PECVD	1-3	suche: 0,001-0,05 wilgotne: 0,2-0,3	Duża inercja chemiczna
Ultranano-kryształiczny diament	MPCVD, HFCVD	0,5-1,5	suche: 0,05-0,13 wilgotne: 0,007-0,1	Tribochemiczne reakcje
MoS ₂ i WS ₂	Napyłanie, ewaporacja termiczna, CVD, ALD	0,2-2	suche: 0,02-0,06 wilgotne: 0,15-0,25	Łuszczenie
Grafen/tlenek grafenu	CVD, eksfoliacja chemiczna i mechaniczna	0,001-0,002	suche: 0,15-0,2 wilgotne: 0,15-0,2	Łuszczenie

6.3. Zastosowanie grafenu jako dodatku do substancji smarnych

Ostatnim opisanym w ramach niniejszej publikacji obszarem zastosowań materiałów grafenowych w tribologii jest ich wprowadzanie jako dodatków uszlachetniających do substancji smarowych, takich jak oleje smarowe i smary plastyczne. Kwestie zastosowania nanostruktur węglowych jako dodatku poprawiającego właściwości smarnościowe (właściwości przeciwtarciowe, przeciwzatarciowe i przeciwsuzytyciowe) w substancjach smarnych zostały częściowo opisane w literaturze krajowej [7, 18, 21] oraz znacznie szerzej w zagranicznej [2, 8, 10, 11, 17, 20, 32]. W ramach przeprowadzonych badań analizowano właściwości tribologiczne różnych substancji (różnego rodzaju oleje smarowe i smary plastyczne), uszlachetnionych różnymi zawartościami rozmaitych nanostruktur węglowych (grafen i tlenek grafenu wielowarstwowy, zredukowany tlenek grafenu, nanorurki grafenu). Badania były prowadzone w szerokim spektrum warunków różniących się od siebie temperaturą (otoczenia i zwiększoną), wartościami przyłożonych nacisków, rodzajem ruchu (obrotowy, posuwisto-zwrotny), prędkościami oraz czasem testów.

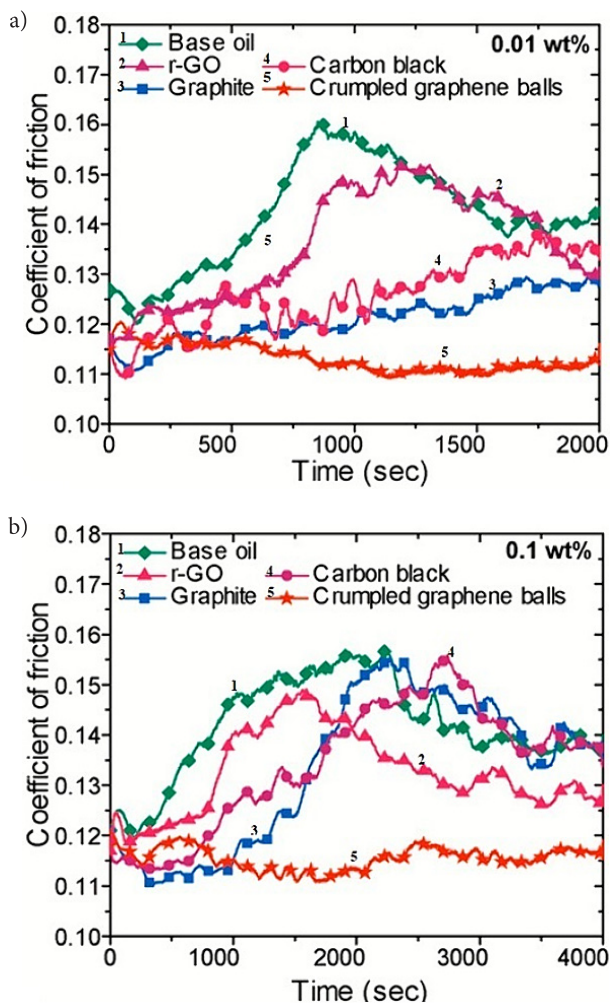
W ramach pracy [12] przeanalizowano właściwości tribologiczne oleju bazowego PAO 2 (ang. *Polyalphaolefins*) uszlachetnionego dodatkiem 0,05%, 0,1% i 0,5% masy grafenu wielowarstwowego (płatkowego) podczas testów na aparacie czterokulowym (FALEX tribology 1506, USA), w różnych wariantach obciążeń oraz prędkości. Na rysunku 10 przedstawiono wartość współczynnika tarcia (ang. *Coefficient of Friction*, COF) dla poszczególnych próbek podczas testów z obciążeniem 120 N przy stałej oraz zmiennej prędkości obrotowej.



Rys. 10. Wartość współczynnika tarcia dla poszczególnych próbek podczas testów z obciążeniem 120 N przy stałej (a) oraz zmiennej prędkości obrotowej (b) [12]

W pracy [12] stwierdzono, zgodnie z przedstawionymi wynikami (rys. 10), że każda ilość grafenu płatkowego wprowadzona do oleju PAO 2 przyczynia się do poprawy jego właściwości tribologicznych, jednak najlepsze wyniki otrzymano dla stężenia 0,05%. Dodatkowo zwrócono również uwagę, że wartość współczynnika tarcia zmniejsza się wraz z zwiększaniem prędkości obrotowej.

W badaniach opisanych w pracy [10] testom poddano różnego rodzaju struktury węglowe: zredukowany tlenek grafenu, grafit, sadzę techniczną (ang. *carbon black*) oraz „zgniecione” kulki grafenowe (ang. *crumpled graphene balls*, płatki grafenu zwinięte w kulki) wprowadzone w ilości 0,01% oraz 0,1% masy do oleju bazowego PAO 4. Badania przeprowadzono w skojarzeniu kula–dysk przy obciążeniu 10 N, w ruchu obrotowym, przy prędkości 10 mm/s. Wartości współczynników tarcia dla poszczególnych próbek zostały przedstawione na rysunku 11.

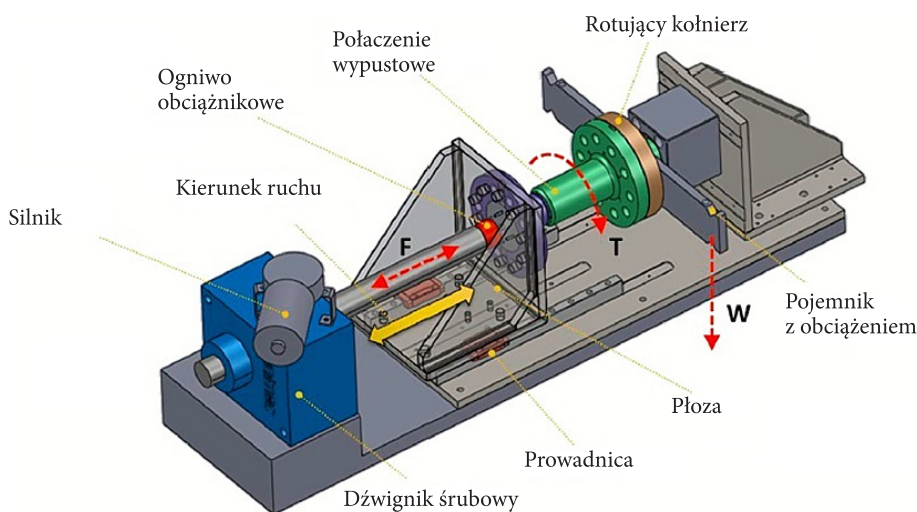


Rys. 11. Wartość współczynnika tarcia dla próbek zawierających 0,01% masy (a) oraz 0,1% masy (b) materiałów węglowych [10]

Autorzy pracy [10] zaobserwowali, że korzystniejsze wartości współczynnika tarcia zostały otrzymane dla mniejszych stężeń dodatków, a najlepsze wyniki otrzymano dla „zgniecionych” kulek grafenowych, w przypadku których wartość współczynnika tarcia była zbliżona dla obydwu stężeń. W publikacji nie zamieszczono wyjaśnień dotyczących różnic w czasie testów dla stężeń 0,01% oraz 0,1%.

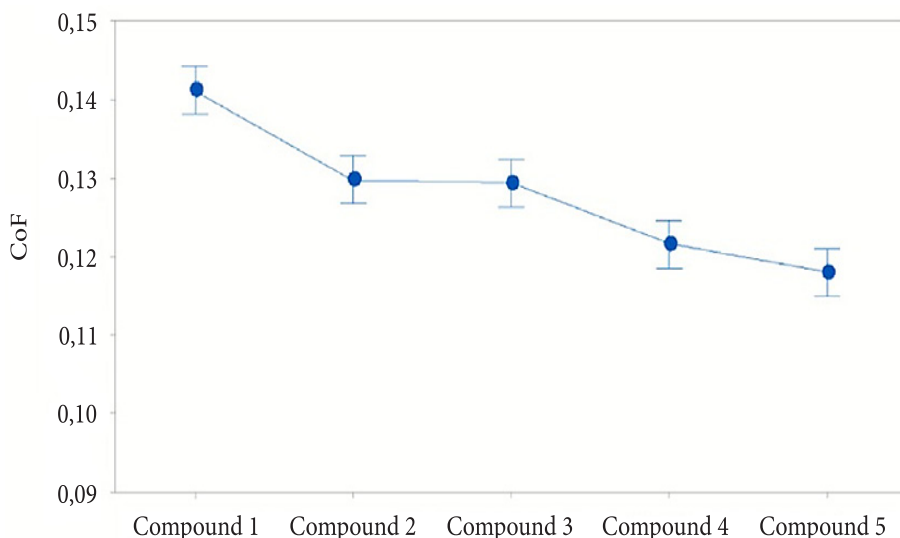
Wpływ wprowadzania nanostruktur węglowych do bazy mineralnego smaru plastycznego, zagęszczonego mydlami litowymi, został opisany w pracy [20]. W jej ramach testom poddano próbki smaru uszlachetnione 0,5%, 1%, 5% i 10% masy grafenu płatkowego, przy obciążeniu 5 N, 10 N i 15 N. Próbkę czystego smaru oznaczono jako „COMPOUND 1”, a kolejne numery odpowiadają wzrastającemu stężeniu dodatku. Analizowanym w ramach pracy skojarzeniem trącym były zęby wielowypustu osadzone w tulei, przy wykorzystaniu specjalnie zaprojektowanego do tego celu urządzenia badawczego (rys. 12).

Na rysunku 13 przedstawiono średnie wartości współczynnika tarcia dla wszystkich 108 przeprowadzonych testów przy danym stężeniu, uwzględniających poszczególne obciążenia oraz kierunki ruchu wielowypustu, z przedziałem ufności 95%.



Rys. 12. Schemat urządzenia badawczego [20]

Zgodnie z wynikami przedstawionymi na wykresie zamieszczonym w [20], można zauważyć, że wprowadzanie większych ilości grafenu do smaru przyczyniło się do zmniejszenia wartości współczynnika tarcia w analizowanym skojarzeniu. W przeciwieństwie do wcześniej zaprezentowanych wyników, gdzie najkorzystniejsze wyniki otrzymano dla próbek zawierających najmniejsze stężenia dodatków, w przypadku smaru plastycznego najlepsze wartości współczynnika tarcia otrzymano dla próbki zawierającej największą ilość grafenu.



Rys. 13. Średnia wartość współczynnika tarcia dla poszczególnych próbek z przedziałem ufności 95% [20]

7. Wstępne badania własne

Badania dotyczące właściwości tribologicznych substancji smarnych uszlachetnionych dodatkami materiałów grafenowych są prowadzone również w Zakładzie Tribologii, Inżynierii Powierzchni i Logistyki Płynów Eksploatacyjnych, który wchodzi w skład Instytutu Pojazdów Mechanicznych i Transportu Wydziału Mechanicznego Wojskowej Akademii Technicznej [7, 21]. W ramach wstępnych pilotażowych badań autorzy ocenili między innymi właściwości smarnościowe bazy olejowej SN-650 oraz bazy smaru plastycznego zagęszczonego kompleksowym mydłem litowym, do których wprowadzono 0,05%, 0,1%, 0,5%, 1% oraz 2% tlenku grafenu płatkowego, pozyskanego z Instytutu Technologii Materiałów Eksploatacyjnych w Warszawie [37] przy wykorzystaniu aparatu czterokulowego T-02, produkcji ITE w Radomiu. W celach porównawczych przeprowadzono testy dla analogicznych próbek substancji zawierających inny dodatek poprawiający właściwości tribologiczne, jakim jest heksagonalny azotek boru h-BN, wyprodukowany w Wojskowej Akademii Technicznej [16]. Krótkie charakterystyki obu wykorzystanych w badaniach substancji zostały przedstawione w tabelach 3 i 4, natomiast na rysunkach 14 oraz 15 znajdują się ich zdjęcia z SEM.

TABELA 3

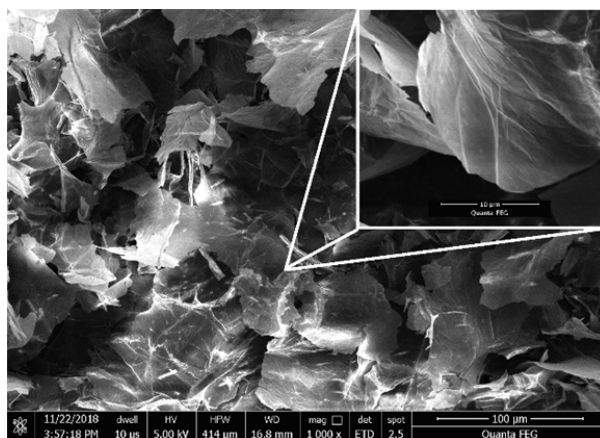
Charakterystyka płatkowego tlenku grafenu [37]

Właściwość		Jednostka miary	Wartość i opis
Wygląd		–	Od jasnobrązowej do ciemnobrązowej
Gęstość objętościowa		[g/cm ³]	~0,2
Gęstość nasypowa		[g/cm ³]	0,0037
Powierzchnia właściwa		[m ² /g]	5 (suszony sublimacyjnie) 11 (suszony rozpyłowo)
Rozpuszczalność w H ₂ O		–	Tworzy jednorodną zawiesinę
Zawartość składników	Węgiel	%	40-42
	Tlen		45-52
	Siarka		1-3
	Azot		< 0,3
	Wodór		2,5-3

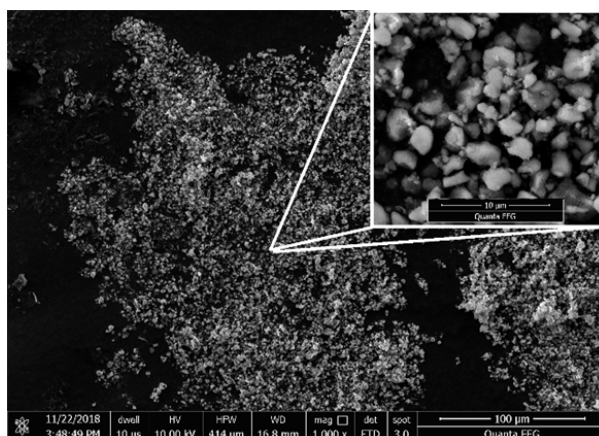
TABELA 4

Charakterystyka heksagonalnego azotku boru [16]

Właściwość	Jednostka	Wartość
Gęstość	[g/cm ³]	2,000-2,355
Twardość w skali Mocha	–	1-2
Przewodność właściwa	[Ω cm]	10 ¹⁴
Temperatura topnienia pod ciśnieniem azotu	[°C]	3000
Temperatura utleniania	[°C]	> 1000

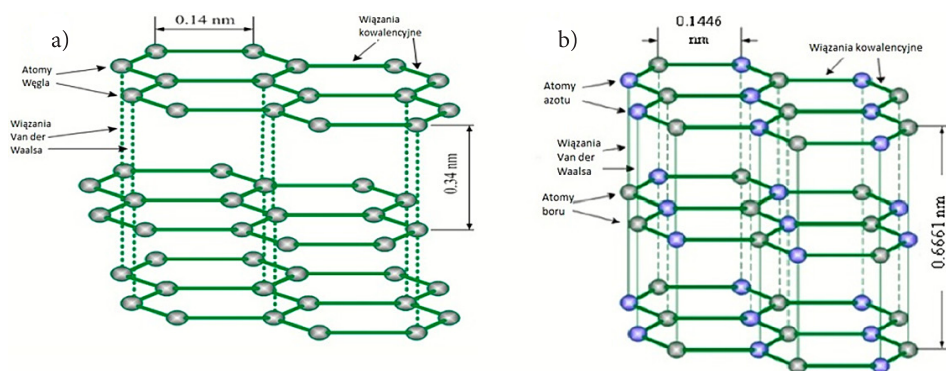


Rys. 14. Tlenek grafenu



Rys. 15. Heksagonalny azotek boru

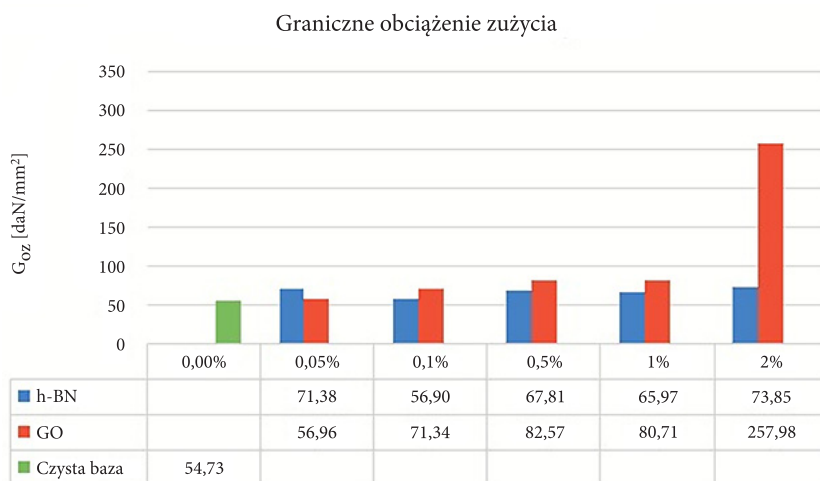
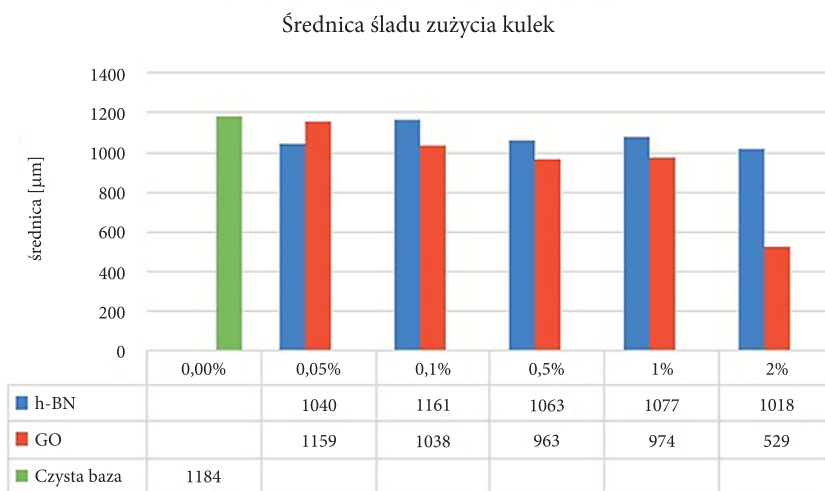
Wybór heksagonalnego azotku boru jako dodatku referencyjnego w stosunku do tlenku grafenu podyktowany był przede wszystkim jego znakomitymi właściwościami tribologicznymi, w tym także jako dodatku do olejów i smarów plastycznych, co potwierdzono we wcześniejszych badaniach [16, 24, 28]. W poprzednich i obecnych badaniach wykorzystano heksagonalny azotek boru o średnicy $\leq 2 \mu\text{m}$, wytworzony zgodnie z technologią opracowaną w Wojskowej Akademii Technicznej [16]. Heksagonalny azotek boru wykazuje duże podobieństwo strukturalne do grafenu płatkowego, podobne ułożenie atomów, zbliżone odległości międzypłaszczyznowe oraz wartości stałych sieciowych (rys. 16).



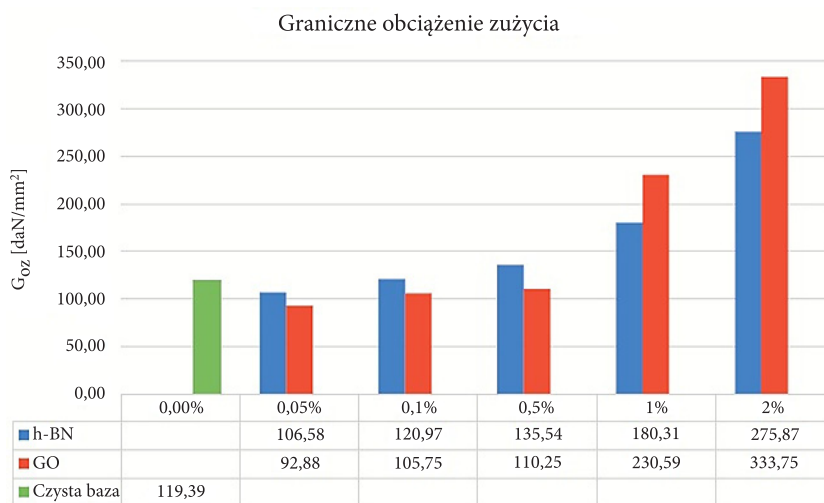
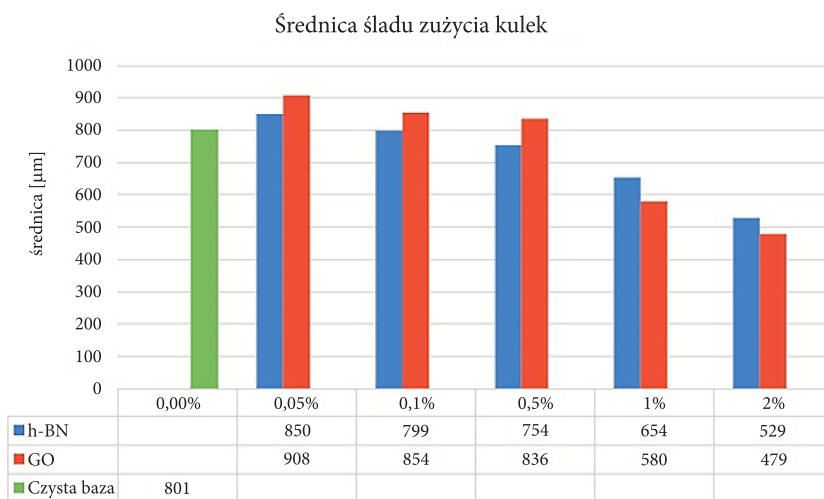
Rys. 16. Struktura krystaliczna: a) grafenu płatkowego, b) heksagonalnego azotku boru

Ponadto wypada przypomnieć, że z azotku boru h-BN mogą być wykonywane nanorurki, podobnie jak z grafenu [3]. Autorzy pracy [3] relacjonują uzyskiwanie na drodze syntezy czystego BN nanorurek o średnicy 1-3 nm i długości około

200 nm. Nanorurki były wyprodukowane w plazmie wolnej od węgla, wyzwolonej pomiędzy pręt z BN i oziębioną elektrodą miedzianą. Opierając się na tej wiedzy, autor pracy [16] zasugerował (na stronie 146) możliwość wytworzenia „azoborenu”, to jest płatkowej struktury h-BN podobnej do grafenu, np. na drodze nanomikromechanicznego oddziaływania na pyrolityczny azotek boru [16]. Biorąc to pod uwagę, wydaje się, że wybór h-BN jako dodatku referencyjnego w tych badaniach jest uzasadniony.



Rys. 17. Wartości parametru G_{oz} dla próbek bazy olejowej SN-650 zawierającej różne stężenia h-BN oraz tlenku grafenu [21]



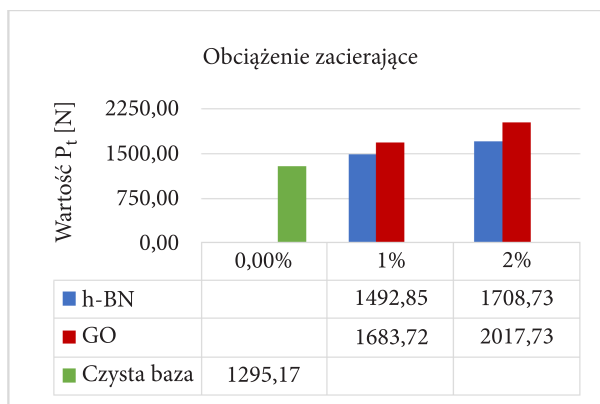
Rys. 18. Wartości parametru G_{oz} dla próbek bazy smaru plastycznego zawierającej różne stężenia h-BN oraz tlenku grafenu [7]

W celu potwierdzenia składu chemicznego próbek płatkowego tlenku grafenu i heksagonalnego azotku boru, zastosowanych w tych badaniach, wykonano częściową kontrolną analizę polegającą na identyfikacji zawartości tylko węgla i tlenu w przypadku tlenku grafenu oraz azotu i boru w przypadku azotku boru. Wykorzystano do tego celu skaningowy mikroskop elektronowy QUANTA FEG 250. Procentowa zawartość węgla i tlenu w tlenku grafenu wyniosła w przybliżeniu 66% i 34%.

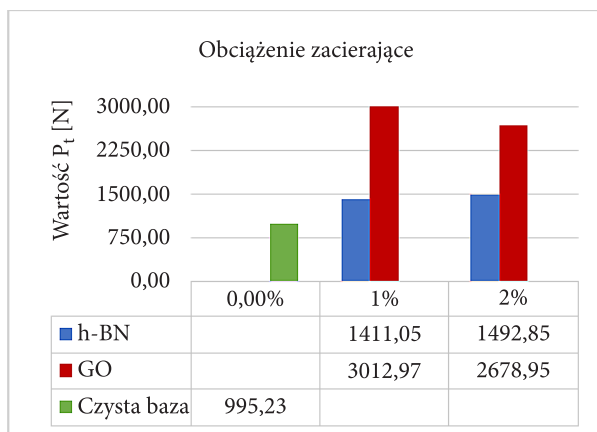
Widoczna rozbieżność pomiędzy tymi wynikami i danymi z tabeli 3 wynika z faktu, że na mikroskopie nie zadeklarowano chęci identyfikacji obecności innych pierwiastków (siarki, azotu, wodoru). Jednak mimo wszystko uzyskany wynik sugeruje, że proces wytwarzania ocenianego tlenku grafenu nie charakteryzuje się powtarzalnością i dokładnością. W przypadku heksagonalnego azotku boru stwierdzono 72% zawartość azotu oraz 28% zawartość boru.

Na rysunku 17 przedstawiono przykładowe wyniki oceny normatywnego parametru G_{oz} (według normy PN-76/C-04147), zwanego granicznym obciążeniem zużycia, który obliczany jest po teście trwającym 60 sekund przy zadanym obciążeniu 147,10 daN, oraz związanych z nim wartości średnic śladów zużycia dolnych kul aparatu czterokulowego, dla poszczególnych próbek bazy olejowej SN-650, natomiast na rysunku 18 zaprezentowano wyniki badań tej samej wielkości dla bazy smaru plastycznego.

Na kolejnych rysunkach (rys. 19 i 20) przedstawiono wyniki pomiaru parametru P_t , tj. najmniejszego obciążenia, narastającego liniowo z prędkością 409 N/s, powodującego gwałtowny, skokowy wzrost momentu tarcia w węzle aparatu czterokulowego (obciążenie zacierające). Zgodnie z wynikami przeprowadzonych badań własnych stwierdzono, że wprowadzanie do bazy olejowej i do bazy smaru plastycznego dodatku w postaci tlenku grafenu przyczyniło się do poprawy właściwości przeciwzużyciowych obu substancji, a najkorzystniejsze wyniki otrzymano dla największego stężenia dodatku, to jest dla 2% masy. Właściwości przeciwzatarciowe smaru plastycznego okazały się natomiast najlepsze już przy 1% zawartości GO (rys. 20).



Rys. 19. Wartości parametru P_t dla próbek bazy olejowej SN-650 zawierającej różne stężenia h-BN oraz tlenku grafenu [21]



Rys. 20. Wartości parametru P_t dla próbek bazy smaru plastycznego zawierającego różne stężenia h-BN oraz tlenku grafenu [6]

Należy zwrócić uwagę, że właściwości fizykochemiczne i mechaniczne h-BN i GO znacząco się różnią, a mimo to wartości P_t i G_{oz} badanych próbek bazy olejowej oraz bazy smaru plastycznego zawierających tlenek grafenu były zbliżone do wyników otrzymanych dla próbek zawierających heksagonalny azotek boru, chociaż z reguły nieco lepsze właściwości smarnościowe wykazywały próbki zawierające GO. Niezbędne są szczegółowe i kompleksowe badania, które pozwolą ustalić między innymi związek pomiędzy właściwościami tribologicznymi GO a innymi jego właściwościami mechanicznymi.

8. Podsumowanie

Materiały grafenowe słusznie wzbudzają uwagę instytucji badawczych całego świata. Posiadają one właściwości, dzięki którym mogą znaleźć zastosowanie w wielu różnorodnych obszarach techniki, np. w elektronice, w której możliwości rozwojowe związane ze stosowaniem krzemu wyczerpują się. Grafen może być kolejnym materiałem potęgującym rozwój w wielu obszarach. Ze względu na swoje ponadprzeciętne właściwości mechaniczne może być także zastosowany w wielu różnego rodzaju materiałach kompozytowych, wykorzystywanych w różnorodnych konstrukcjach np. w budownictwie, motoryzacji, lotnictwie, technice kosmicznej itd.

Główną przeszkodą we wdrożeniu do codziennego stosowania materiałów grafenowych są trudności techniczne w przemysłowym wytwarzaniu substancji oraz koszty związane z wyprodukowaniem dobrej jakości grafenu. Można jednak domniemywać, że technologie wytwarzania grafenu w miarę upływu czasu będą

doskonalone, co pozwala przypuszczać, że w nadchodzących latach stanie się on jednym z podstawowych materiałów stosowanych w wielu obszarach techniki.

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury krajowej oraz zagranicznej, związanej z tribologicznymi właściwościami różnorodnych nanostruktur węglowych, wśród których największą uwagę poświęcono materiałom grafenowym, należy stwierdzić, że ze względu na posiadane właściwości mechaniczne i chemiczne, prawdopodobnie mogą one znaleźć dosyć szerokie zastosowanie w tribologii. Stosunkowo najszerszej, chociaż niezbyt licznie i dokładnie, opisanym w literaturze tribologicznej obszarem zastosowania materiałów grafenowych jest wprowadzanie ich do różnego rodzaju substancji smarnych w celu poprawy właściwości tribologicznych tych substancji. Wynika to z faktu, że struktura oraz właściwości grafenu umożliwiają między innymi dosyć efektywne zmniejszenie wartości współczynnika tarcia, podobnie jak grafit lub azotek boru, co zostało potwierdzone przez kilku autorów.

W literaturze źródłowej istnieją jednak znaczne rozbieżności co do wpływu procentowej zawartości materiałów grafenowych w podstawowej substancji smarującej na jej właściwości tribologiczne. Istotne znaczenie ma również rodzaj wykorzystanego materiału grafenowego i zastosowane metody badawcze, umożliwiające adekwatne porównywanie uzyskiwanych wyników badań. Wydaje się, że z tribologicznego punktu widzenia lepszym dodatkiem do olejów i smarów plastycznych może być tlenek grafenu niż czysty grafen.

Materiały grafenowe mogą być również stosowane jako powłoki ochronne, które mogą przyczynić się do znacznego zmniejszenia współczynnika tarcia już przy niewielkiej, nawet poniżej 1 μm , grubości powłoki. Grafen może być również stosowany jako materiał kompozytowy elementów węzłów tarcia.

Należy zaznaczyć, że niezbędne są dalsze szczegółowe badania właściwości tribologicznych materiałów grafenowych w połączeniu z ich wpływem na inne właściwości użytkowe elementów i systemów tribologicznych, w tym olejów i smarów plastycznych. Badania takie są obecnie realizowane w Zakładzie Tribologii, Inżynierii Powierzchni i Logistyki Płynów Eksploatacyjnych Wydziału Mechanicznego Wojskowej Akademii Technicznej.

Źródło finansowania badań – dofinansowanie z Działu Spraw Studenckich Wojskowej Akademii Technicznej.

Artykuł wpłynął do redakcji 12.12.2018 r. Zweryfikowaną wersję po recenzjach otrzymano 6.02.2019 r.

Igor Dąbrowski <https://orcid.org/0000-0002-3937-9623>

Patrycja Nogas <https://orcid.org/0000-0003-1792-2530>

Tadeusz Kałdoński <https://orcid.org/0000-0001-6483-3739>

Barbara Nasiłowska <https://orcid.org/0000-0002-1795-8034>

Małgorzata Djas <https://orcid.org/0000-0001-9014-7134>

LITERATURA

- [1] ALEKSANDRZAK M., *Badania nad syntezą i funkcjonalizacją grafenu i tlenku grafenu, rozprawa doktorska*, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin, 2015.
- [2] BERMAN D., ERDEMIR A., SUMANT A.V., *Graphene: a new emerging lubricant*, *Materials Today*, 1, 2014, pp. 31-42.
- [3] CHAPRA N.G., LUYKEN H., CHERRY K., CREPSPI V.H., COHEN M.L., LOUIE S.G., ZETTL A., *Boron Nitride Nanotubes*, *Science New Series*, vol. 259, no. 5226, pp. 966-967.
- [4] CHMIELEWSKI M., *Właściwości tribologiczne kompozytów Cu-C zawierających grafen, nanorurki i nanoproszek grafitu*, *Tribologia*, 5, 2014, s. 45-56.
- [5] DĄBROWSKA A., *Grafen. Otrzymywanie, charakterystyka, zastosowanie*, Uniwersytet Warszawski, Warszawa, 2016.
- [6] DĄBROWSKA E., *Zastosowanie tlenku grafenu i grafenu w technologii diod laserowych*, *Przegląd Elektrotechniczny, SIGMA NOT*, 9, 2015, s. 202-211.
- [7] DĄBROWSKI I., *Badanie właściwości smarowościowego smaru plastycznego z dodatkiem grafenu*, (praca dyplomowa), WAT, Warszawa, 2018.
- [8] D'AGOSTINO V., *Graphene Oxide Nanosheets as Effective Friction Modifier for Oil Lubricant: Materials, Methods, and Tribological Results*, *Hindawi Publishing Corporation, International Scholarly Research Notices, Tribology*, vol. 2013, 2013, pp. 1-8.
- [9] DASARI B., NOURI J., BRABAZON D., NAHER S., *Graphene and derivatives – synthesis techniques, properties and their energy applications*, *Energy*, 2017, pp. 766-778.
- [10] DOU X., KOLTONOW A.R., HE X., JANG H.D., WANG Q., CHUNG Y., HAUNG J., *Self-dispersed crumpled graphene balls in oil for friction and wear reduction*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, January 2016, pp. 1528-1533.
- [11] GOMEZ C.V., *Structural and electronic properties of graphene oxide for different degree of oxidation*, *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, iss. 3, 2016, pp. 796-802.
- [12] GUO Y., ZHANG S., *The tribological Properties of Multi-Layered Graphene as Additives of PAO 2 Oil in Steel-Steel Contacts*, *Lubricants*, 4, 2016, pp. 30-42.
- [13] HENKER B., J. MYLSKI, *Wpływ dodatków węglowych na właściwości tribologiczne kompozytów spiekanych na osnowie aluminiowej*, *Tribologia*, 5, 2015, s. 29-40.
- [14] HUCZKO A., DĄBROWSKA A., KURCZ M., *Grafen. Otrzymywanie, charakterystyka, zastosowania*, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2016.
- [15] JANIK P., *Modyfikowany tlenek grafenu w zateżeniu i oznaczaniu śladowych ilości materiałów ciężkich*, (rozprawa doktorska), Uniwersytet Śląski, Katowice, 2016.
- [16] KAŁDOŃSKI T., *Tribologiczne zastosowania azotku boru*, WAT, Warszawa, 2013.
- [17] KINOSHITA H., *Tribological properties of monolayer graphene oxide sheets as water-based lubricant additives*, *CARBON* 66, 2014, pp. 720-723.
- [18] KRASODOMSKI W., KRASODOMSKI M., SKIBIŃSKA A., MAZELA W., *Nanocząstki węglowe w środkach smarowych. Część I – stan wiedzy*, *Nafta – Gaz*, 3, 2014, s. 186-191.
- [19] MA J., *Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review*, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5618137/> [dostęp: 22.08.2018].
- [20] MURA A., CURA F., ADAMO F., *Evaluation of graphene compound as lubricant for spline couplings*, *Tribology International*, 117, 2018, pp. 162-167.
- [21] NOGAS P., *Badanie właściwości smarowościowego oleju z dodatkiem grafenu* (praca dyplomowa), WAT, Warszawa, 2018.
- [22] PAPAGEORGIOU D.G., *Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites*, *Progress in Materials Science* 90, 2017, pp. 75-127.

- [23] PARTOEMS B., PEETERS F.M., *From graphene to graphite: Electronic structure around the K point*, Physical Review B 74, 2006, pp. 1-11.
- [24] PEREHUDKA M., *Ocena właściwości smarnościowych olejów hydraulicznych zawierających heksagonalny azotek boru* (praca dyplomowa), WAT, Warszawa, 2018.
- [25] RAO C.N.R., *Graphene. Synthesis, Properties and Phenomena*, Wiley-VCH, Singapore, 2013.
- [26] REN W., CHENG H., *The global growth of graphene*, Nature Nanotechnology, 2014, pp. 726-730.
- [27] SAŁACIŃSKA A., *Analiza wpływu grafenu na właściwości kompozytów węglowo-epoksydowych*, Prace Instytutu Lotnictwa, 3, 244, Warszawa, 2016, s. 135-144.
- [28] SENYK S., *Ocena właściwości smarnościowych olejów przekładniowych zawierających heksagonalny azotek boru* (praca dyplomowa), WAT, Warszawa, 2018.
- [29] SMĘDOWSKI Ł., *Grafen – metody otrzymywania a zastosowanie i właściwości*, KARBO, 2013, s. 79-87, https://www.researchgate.net/publication/281816720_Grafen_-_metody_otrzymania_a_zastosowanie_i_wlasciwosci [dostęp: 22.08.2018].
- [30] ŚWIERCZ R., *Grafen – kierunki rozwoju, zastosowanie*, Mechanik, 12, 2015, s. 67-69, http://www.mechanik.media.pl/pliki/do_pobrania/artykuly/22/15_67_70.pdf [dostęp: 22.08.2018].
- [31] WRÓBLEWSKI E., BABIAK M., ISKRA A., *Innowacyjne zastosowanie grafenu w konstrukcji silników spalinowych w aspektach redukcji tarcia oraz zużycia paliwa*, Ekonomika Transportu i Logistyka, 74, 2017, s. 457-466.
- [32] ZIN V., *Improved Tribological and Thermal Properties of Lubricants by Graphene Based Nano-additive*, RSC Advances, January 2016, pp. 59477-59485.
- [33] ŻELECHOWSKA K., *Nanotechnologia w praktyce*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2016.
- [34] <https://universe-review.ca/R13-16-graphene.htm> [dostęp: 22.08.2018].
- [35] http://www.nanomaterials.pl/static/pi_bonds.png [dostęp: 24.08.2018].
- [36] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/98/GRAPHEN_STRUKTUR.PNG [dostęp: 22.08.2018].
- [37] *Karta charakterystyki tlenku grafenu GO*, http://www.itme.edu.pl/media/offer/Karta_informacyjna_GO_proszek.pdf [dostęp: 13.09.2018].

I. J. DĄBROWSKI, P. M. NOGAS, T. KAŁDOŃSKI, B. NASIŁOWSKA,
M. DJAS

Application of graphene materials in tribology – analysis of state of the problem and the preliminary research

Abstract. Present publication describes one of the most interesting materials discovered in recent years, which is graphene. This paperwork contains information about graphene's structure, properties, applications and methods of synthesis. The special attention has been given to tribological applications of graphene structures, including the usage of the graphene itself in the composite materials, protective integuments, and additives to lubricants (oils, greases). This publication was based on the information and research results published in the international articles and preliminary researches realized at the Military University of Technology as well. The research results concern the changes of basic lubricants' parameters, which contain different amount of graphene oxide (or comparatively of hexagonal boron nitride). The results obtained during the tests indicate that graphene oxide could improve lubricating abilities of oils and greases.

Keywords: tribology, lubricants, graphene, graphene oxide

DOI: 10.5604/01.3001.0013.3006