



Badania właściwości tribologicznych oleju zawierającego tlenek grafenu lub heksagonalny azotek boru

PATRYCJA MAGDALENA NOGAS,
KRZYSZTOF GOCMAN, TADEUSZ KAŁDOŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Inżynierii Mechanicznej,
ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa,
e-mail: patrycja.nogas@wat.edu.pl

Streszczenie. Celem tej publikacji jest przedstawienie wyników badań bazy olejowej SN-650 z różnymi stężeniami tlenku grafenu (GO), zredukowanego tlenku grafenu (rGO) wyprodukowanych przez Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie oraz heksagonalnego azotku boru (h-BN) wytwarzanego według technologii opracowanej w Wojskowej Akademii Technicznej. W pierwszej części pracy przedstawiono podstawowe wiadomości na temat grafenu i tlenku grafenu oraz możliwości ich zastosowania, w szczególności w dziedzinie tribologii. W drugiej części publikacji zaprezentowano wyniki badań właściwości smarowości próbek z dodatkiem 0,05%, 0,1%, 0,5%, 1% i 2% masy tlenku grafenu, zredukowanego tlenku grafenu oraz heksagonalnego azotku boru. Pomiary zrealizowano przy wykorzystaniu uniwersalnego nanomikrotestera UNMT oraz aparatu czterokulowego T-02, w Zakładzie Tribologii, Inżynierii Powierzchni i Logistyki Płynów Eksploatacyjnych (od 1.10.2019 r. Zakład Materiałów Pędnych i Smarów) Wydziału Mechanicznego (od 1.10.2019 r. Wydział Inżynierii Mechanicznej) Wojskowej Akademii Technicznej. Otrzymane wyniki wykazały korzystny wpływ wprowadzania do bazy olejowej SN-650 dodatków w postaci tlenku grafenu lub heksagonalnego azotku boru na właściwości tribologiczne oleju.

Słowa kluczowe: grafen, heksagonalny azotek boru, tlenek grafenu, baza olejowa

DOI: 10.5604/01.3001.0013.9721

1. Wprowadzenie

W kontekście przydatności tribologicznej oraz potencjalnego zastosowania olejów smarowych jednym z głównych kryteriów oceny jest zbadanie i porównanie

właściwości smarnościowych (ang. *lubricity properties*). Skojarzenia trące wymagają zastosowania substancji smarujących, które będą gwarantować stworzenie trwałej warstwy granicznej chroniącej przed zużyciem, przy małych oporach tarcia. Z punktu widzenia eksploatacji różnych węzłów tribologicznych trwałość ta jest niezwykle istotna i zdeterminowana właściwościami smarnościowymi oleju.

W celu poprawy tych właściwości stosuje się powierzchniowo-aktywne dodatki smarnościowe, które mają na celu generowanie adsorbowanego na powierzchniach tarcia granicznego filmu smarującego. Wśród wielu proponowanych związków, jako dodatki smarnościowe do olejów, tylko nieznaczna ich liczba znalazła praktyczne zastosowanie. Dochodziło również do prób wykorzystania heksagonalnego azotku boru jako dodatku poprawiającego właściwości smarnościowe oleju [7].

Ze względu na rosnące zainteresowanie grafenem, na co wskazuje przeprowadzona analiza literatury, w artykule przedstawiono wyniki uzyskane w badaniach porównawczych zastosowania tlenku grafenu (GO) oraz heksagonalnego azotku boru (h-BN), jako dodatków do oleju bazowego SN-650. Właściwości fizykochemiczne grafenu sprawiają, że znalazł on zastosowanie w wielu dziedzinach np.: urządzenia elektroniczne, fotonika i optoelektronika, inżynieria mechaniczna, w tym inżynieria powierzchni, a także inżynieria biomedyczna itd.

Należy jednak wziąć pod uwagę, że grafen jest stosunkowo nowym materiałem, który mierzy się z takimi problemami jak: ekonomiczna produkcja w skali przemysłowej, a także jakość grafenu produkowanego dostępnymi metodami. Najczęściej i najłatwiej wytwarzany jest grafen płatkowy zwany też wielowarstwowym. Uważa się, że struktura składająca się z kilku warstw (poniżej 10) jest grafenem. Powyżej tej liczby mamy do czynienia z grafitem o zupełnie odmiennych właściwościach [4]. Heksagonalny azotek boru wykazuje duże podobieństwa strukturalne do grafenu. Ponadto w stosunku do grafenu jest on tańszy w produkcji. Na tej podstawie postanowiono przebadać i porównać właściwości tribologiczne obydwu materiałów, stosując je jako dodatki do bazy olejowej SN-650.

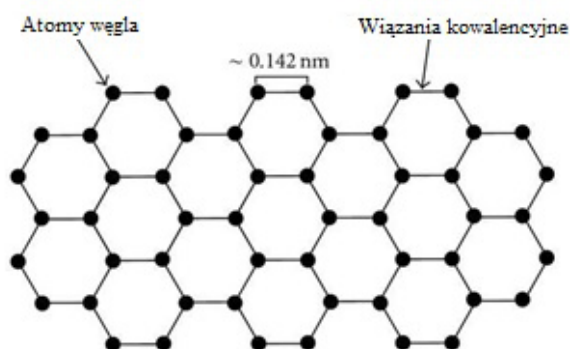
2. Podstawowe informacje o grafenie i azotku boru

Grafen (rys. 1) jest elementem składowym wszystkich materiałów grafitowych. Jest on płaską strukturą składającą się z atomów węgla (połączonych ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi na odległość 0,142 nm), których sieć krystaliczna ma charakter heksagonalny o hybrydyzacji sp^2 .

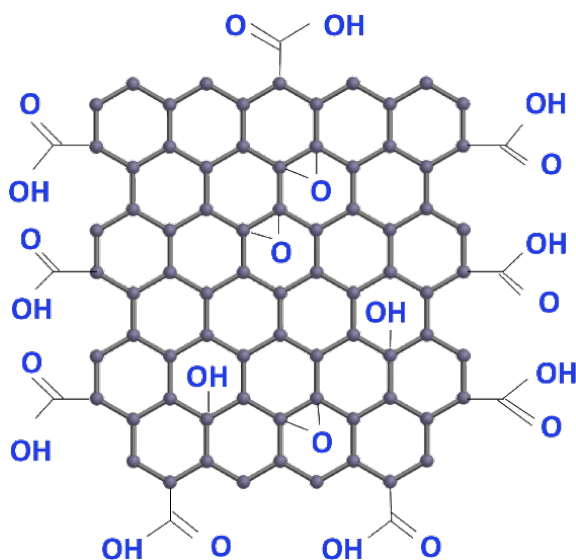
Z informacji zawartych w licznych źródłach literaturowych [3, 4, 9, 10, 11, 17] grafen charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, elektrycznymi i termicznymi. Wyznaczona dla pojedynczej warstwy grafenu maksymalna przewodność elektryczna wynosi 6000 S/cm. Ponadto grafen wyróżnia się przewodnością cieplną kształtującą się na poziomie ok. 5000 W/mK oraz bardzo

dużą wytrzymałością mechaniczną — moduł Younga wynosi 1 TPa. Płatek grafenu jest lekki i przezroczysty — przepuszcza około 98% światła, a także charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą, która teoretycznie wynosi $2630 \text{ m}^2/\text{g}$. Jest bardzo elastyczny, nieprzepuszczalny dla gazów, stabilny chemicznie, a jego pojemność właściwa wynosi 1350 F/g [15, 16, 18].

W zależności od technologii wytwarzania, grafen może występować w postaci płatków grafenowych, proszku grafenowego, zawiesiny, pasty grafenowej czy papieru grafenowego. Wytwarzanie grafenu jest kosztowne i skomplikowane. Dlatego najczęściej wykorzystuje się tlenek grafenu (rys. 2).



Rys. 1. Strukturalny schemat płatku grafenu [11]



Rys. 2. Molekularna struktura tlenku grafenu [5]

Na rysunku 2 przedstawiono strukturalny schemat tlenku grafenu. Tlenek grafenu, w porównaniu do grafenu, posiada grupy tlenowe. Właściwości mechaniczne zależą od liczby warstw grafenowych, zawartości tlenowych grup funkcyjnych oraz stopnia uporządkowania struktury. Według [5] tlenek grafenu w swoim składzie może zawierać od 45% do 52% tlenu, natomiast zredukowany tlenek grafenu od 15% do 20% cząsteczek tlenu.

Jak już wspomniano wcześniej, azotek boru, w szczególności jego heksagonalna odmiana, wykazuje duże podobieństwo strukturalne do grafenu płatkowego: podobne ułożenie atomów, odległości międzypłaszczyznowe oraz wartości stałych sieciowych [6, 7].

Jest to substancja stała o płytkowej (warstwowej) budowie. Pomiędzy poszczególnymi płytkami występują słabe oddziaływania międzycząsteczkowe — siły Van der Waalsa. Natomiast między atomami w płaszczyźnie poziomej istnieją silne wiązania kowalencyjne [7].

Azotek boru posiada wiele interesujących właściwości fizykochemicznych, takich jak [7]:

- odporność na działanie czynników chemicznych;
- odporność na działanie wodoru, jodu, chloru oraz kwasu solnego i azotowego;
- stabilność termiczna;
- bardzo dobre właściwości smarujące;
- bardzo dobra przewodność cieplna;
- bezpieczeństwo użytkowania.

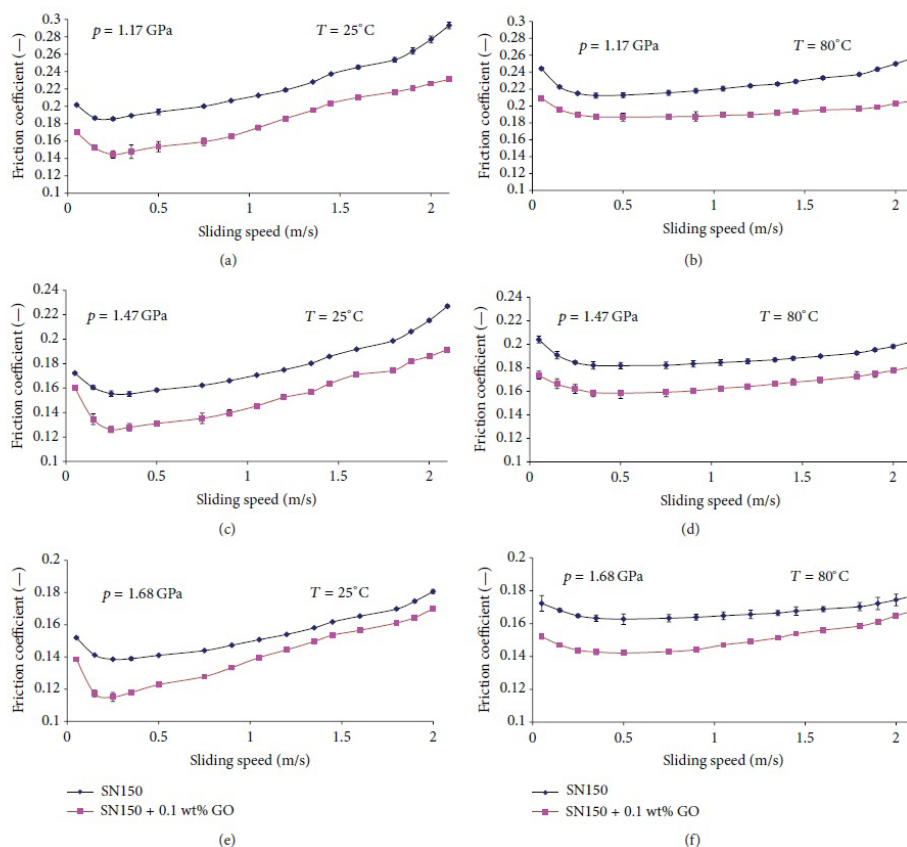
3. Zastosowanie grafenu w tribologii

Każdemu procesowi tarcia towarzyszy zużywanie elementów zmieniających położenie względem siebie. Zużywanie to polega na zmianie masy, struktury i/lub wymiarów, kształtu oraz właściwości fizycznych trących elementów. W celu zmniejszenia tego rodzaju zużycia wykorzystuje się m.in. substancje zmniejszające tarcie występujące na powierzchniach przemieszczających się elementów. Ze względu na swoje właściwości — elastyczność, dobrą przewodność cieplną — grafen można wykorzystać jako domieszkę lub dodatek do substancji smarujących takich jak oleje lub smary plastyczne.

W literaturze wymienia się trzy obszary możliwego wykorzystania grafenu związane z tribologią:

- jako komponent do tworzenia stałych powłok na materiałach, które tworzą skojarzenie trące;
- w materiałach kompozytowych;
- jako dodatek do substancji smarujących w celu poprawienia właściwości tribologicznych.

Szerzej omówiono te zagadnienia w poprzedniej pracy autorów [1]. Ostatnio, w różnych ośrodkach naukowych, prowadzono badania nad wykorzystaniem grafenu w technice smarowniczej [2, 12, 13]. Na ogół uważa się, że grafen może mieć wpływ na polepszenie właściwości tribologicznych olejów lub smarów plastycznych zawierających grafen. Badania w nano- i mikroskali pokazują, że użycie grafenu jako dodatku do smaru zmniejsza współczynnik tarcia i wpływa na zmniejszenie zużycia elementów w węzle tribologicznym [12].



Rys. 3. Wartość współczynnika tarcia w zależności od temperatury i zadanego obciążenia [13]

Przykładowo, w pracy [13] pokazano, że dodanie tlenku grafenu do oleju mineralnego powoduje utworzenie filmu ochronnego, który redukuje współczynnik tarcia o około 20%. Przedmiotem badań był czysty olej bazowy SN-150 oraz ta sama baza olejowa z dodatkiem 0,1% tlenku grafenu, który został poddany badaniu w skojarzeniu trącym stalowa kulka-obracający się, stalowy dysk. Testy przeprowadzono przy użyciu tribotestera Wazau TRM 100, dla różnych obciążeń (30 N — 1,17 GPa, 60 N — 1,47 GPa

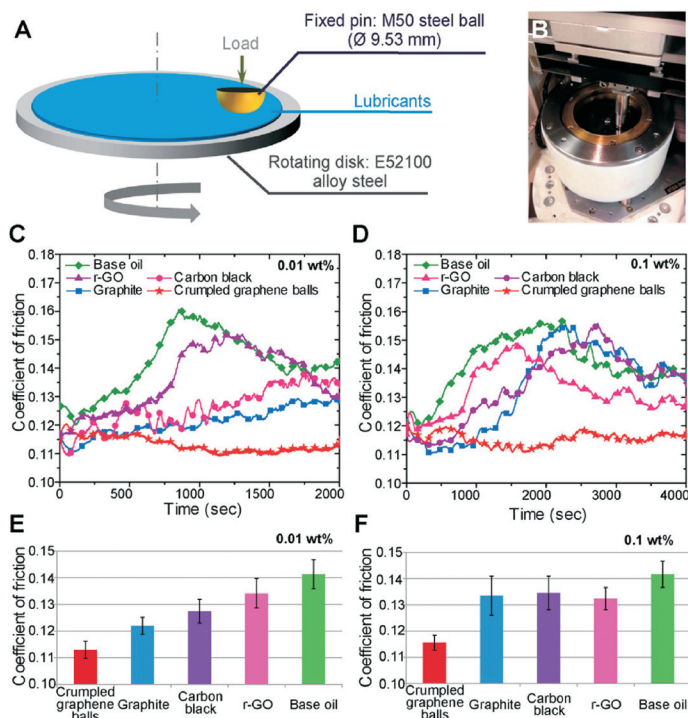
oraz 90 N — 1,68 GPa) oraz dwóch wartości temperatury (25°C oraz 80°C) w czasie 16 min. Wszystkie próbki były poddane 20-minutowemu procesowi mieszania przed każdym testem. W czasie testu prędkość ślizgowa zwiększała się do 2,2 m/s przez 4 minuty, natomiast przez kolejne 4 min zmniejszyła się do 0 m/s. Na rysunku 3 przedstawiono krzywe Stribecka (zależność współczynnika tarcia od prędkości ślizgu) dla testów wykonanych przy dwóch temperaturach pod zadanymi obciążeniami.

W wyniku analizy treści pracy [13] oraz wykresów przedstawionych na rysunku 3 można stwierdzić, że przeprowadzone testy tribologiczne wykazały pozytywny wpływ dodania tlenu grafenu na wartość współczynnika tarcia. Przykładowo, dla obciążenia 30 N — 1,17 GPa w temperaturze mieszczącej się w przedziale 25÷80°C średnia wartość współczynnika tarcia bazy olejowej z dodatkiem tlenu grafenu zmniejszyła się o około 20% w porównaniu do wartości współczynnika tarcia czystej bazy olejowej SN-150. Dodatkowo zauważono, że najmniejszą wartość współczynnika tarcia, niezależnie od temperatury, w której przeprowadzono badanie, uzyskano dla największego, zadanego obciążenia 90 N — 1,68 GPa. W tym miejscu należy jednak wyrazić zdziwienie, że w warunkach smarowanego styku *ball-on-disc* uzyskano tak duże wartości współczynnika tarcia. Charakter pracy zastosowanego tribotestera raczej sprzyja obecności cząstek GO w strefie tarcia (grawitacja). Dlaczego autorzy nie zajęli się oceną zużycia, poprzestając tylko na pomiarze współczynnika tarcia? Autorzy nie wyjaśnili również, dlaczego badania zrealizowano tylko dla jednego, tak małego stężenia GO w oleju bazowym SN-150. Czy z góry założono, że większe stężenie GO będzie niekorzystne?

W kolejnych pracach [2, 4, 12] podano, że dodanie do bazy olejowej grafenu oraz grafitu wpłynęło na zmniejszenie współczynnika tarcia. Według badań opisanych w pracy [2] najlepszymi właściwościami, zmniejszającymi ten parametr, wykazał się grafen w postaci „zgniecionych kulek” (ang. *crumpled graphene balls*). Ponadto mniejsze stężenie dodatków w bazie olejowej korzystniej wpłynęło na wartość współczynnika tarcia. Na rysunku 4 przedstawiono węzeł tarcia (A, B) do którego wprowadzono środek smarujący — czysta baza olejowa PAO4 oraz ta sama baza olejowa z dodatkami: r-GO — zredukowany tlenek grafenu, sadza techniczna (ang. *carbon black*), grafit oraz „zgniecione kulki grafenowe” (ang. *crumpled graphene balls*) w dwóch stężeniach — 0,01 wt% oraz 0,1 wt%.

Analizując wykresy (C, D, E, F), można stwierdzić, że dodanie „zgniecionych kulek grafenowych”, w porównaniu do pozostałych dodatków, wpłynęło najkorzystniej na procesy tarcia i zużywania. Zauważono również, że mniejsze stężenie tego dodatku (0,01 wt%) generowało nieco mniejsze wartości współczynnika tarcia niż jego większa ilość w bazie olejowej (stężenie 0,1 wt%). Jeszcze korzystniej wypadało to porównanie dla grafitu i sadzy technicznej. Z jednej strony może to świadczyć o skłonności do aglomeracji tych materiałów grafenowych w środku smarującym przy większym ich stężeniu, w przyjętych warunkach badań na urządzeniu typu *ball-on-disc* (rys. 4). Jednak w tym przypadku [2], jak i w poprzednim [13] mamy do czynienia z brakiem konsekwencji i z życzeniowym przedstawieniem wyników

badania. Przykładowo Autorzy przedstawiają zależność współczynnika tarcia dla stężenia 0,01% w okresie 0÷2000 s, a dla stężenia 0,1% w okresie od 0÷4000 s (rys. C i D), twierdząc, że na rysunkach E i F podano wartości średnie współczynnika tarcia podczas całego testu! Autorzy również nie badali większych stężeń, tak jakby z góry było wiadomo, że trzeba stosować tak małe stężenia. Nie badali także wpływu płatkowego tlenku grafenu, który z powodu swojego kształtu i struktury być może ma lepszą możliwość utrzymania się w strefie tarcia.



Rys. 4. Współczynnik tarcia w obecności bazy olejowej PAO4 z dodatkami i bez dodatków grafenowych. A i B — schemat oraz zdjęcie przedstawiają węzeł tarcia *pin-on-disc*; wykresy C i D przedstawiają zmienność współczynnika tarcia w funkcji czasu z użyciem bazy olejowej PAO4 i odpowiednio 0,01% wagowych i 0,1% wagowych dodatków na bazie węgla; wykresy słupkowe E i F przedstawiają uśrednione wartości współczynnika tarcia podczas całego testu [2]

Resumując, na podstawie dostępnej literatury można stwierdzić, że dodanie materiałów grafenowych do środków smarnych może mieć wpływ na zmniejszenie współczynnika tarcia i zużycie smarowanych węzłów tribologicznych. Jednak pomimo dużego potencjału grafenu występującego w różnych formach pozostaje on nadal materiałem względnie niezbadanym. W szczególności brakuje literatury na temat utylitarnych zastosowań środków smarnych zawierających grafen, zwłaszcza w układach mechanicznych.

4. Obiekt badań

Obiektem badań w pracy jest olej bazowy SN-650 uzyskiwany z frakcji próżniowej ropy naftowej, selektywnie rafinowanej, odparafinowanej za pomocą rozpuszczalników i hydorafinowanej, zawierający (lub nie) płatkowy tlenek grafenu GO, zredukowany tlenek grafenu rGO lub heksagonalny azotek boru h-BN. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry bazy SN-650 [8].

TABELA 1

Wybrane parametry bazy olejowej SN-650 [8]

Parametr	Jednostka	Wartość
Gęstość w temp. 15°C	g/cm ³	0,893
Gęstość w temp. 20°C	g/cm ³	0,89
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm ² /s	151
Lepkość kinematyczna w 100°C	mm ² /s	13,7
Wskaźnik lepkości	–	87
Temperatura płynięcia	°C	-9
Temperatura zapłonu	°C	272
Pozostałość po spopieleniu	% (m/m)	0,002
Liczba kwasowa	mgKOH/g	0,01
Zawartość siarki	% (m/m)	0,65

Olej bazowy SN-650 stosowany jest do produkcji środków smarowych (w tym olejów przekładniowych) i nie zawiera żadnych dodatków uszlachetniających. Dzięki temu można było obserwować jedynie wpływ dodatków GO, rGO i h-BN na właściwości tribologiczne danej bazy niezakłóconej żadnymi innymi dodatkami. Podstawowe informacje o grafenie i azotku boru zostały wcześniej przedstawione w pracy [1, 7, 15] i przypomniane w poprzedniej części obecnego artykułu. W tej części zaprezentowano zdjęcia (rys. 5÷7) porównywanych dodatków, które wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SEM Quanta FEG oraz zestawiono w tabeli 2÷4 wybrane właściwości poszczególnych materiałów. Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcie płatków tlenku grafenu, natomiast w tabeli 2 podano podstawowe jego właściwości. Na rysunku 6 przedstawiono zredukowany tlenek grafenu, natomiast w tabeli 3 zestawiono najważniejsze jego cechy, takie jak: wygląd, gęstość nasypowa, powierzchnia właściwa, rozpuszczalność w wodzie oraz procentowy udział poszczególnych pierwiastków. Tlenek grafenu GO i zredukowany tlenek grafenu rGO pozyskano z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

TABELA 2

Wybrane właściwości tlenku grafenu GO [9]

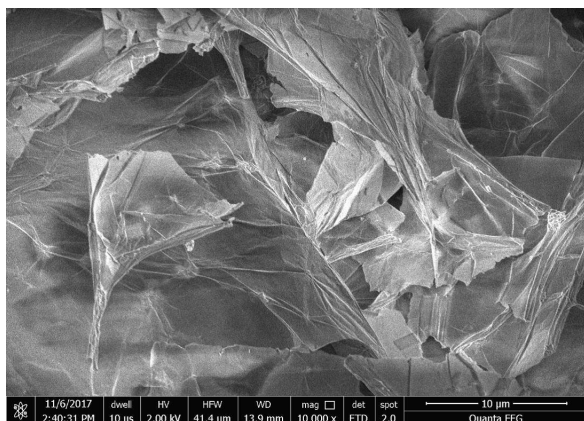
Właściwość		Jednostka	Wartość lub opis
Wygląd		–	Od jasnobrązowej do ciemnobrązowej
Gęstość nasypowa		g/cm ³	0,004
Powierzchnia właściwa		m ² /g	5 (suszony sublimacyjnie) 11 (suszony rozpyłowo)
Rozpuszczalność w wodzie		–	Tworzy jednorodną zawiesinę
Skład	węgiel	%	40÷42
	tlen		45÷52
	siarka		1÷3
	azot		< 0,3
	wodór		2,5÷3

TABELA 3

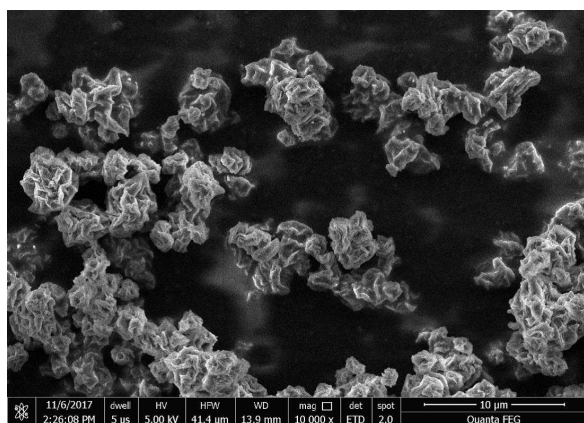
Wybrane właściwości zredukowanego tlenku grafenu rGO [9]

Właściwość		Jednostka	Wartość lub opis
Wygląd		–	Od szarego do czarnego
Gęstość nasypowa		g/cm ³	0,019
Powierzchnia właściwa		m ² /g	266
Rozpuszczalność w wodzie		–	hydrofobowy
Skład	węgiel	%	70÷80
	tlen		15÷20
	siarka		< 2
	azot		< 0,3
	wodór		< 2

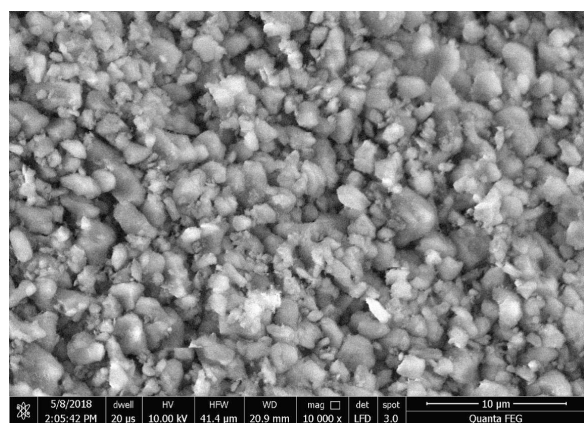
Jako materiał odniesienia wykorzystano heksagonalny azotek boru h-BN (rys. 7) wytwarzany zgodnie z technologią opracowaną w Wojskowej Akademii Technicznej [7]. Według [7] dodanie heksagonalnego azotku boru do substancji smarnych może znacząco wpłynąć na polepszenie ich właściwości tribologicznych. W porównaniu do grafenu, azotek boru charakteryzuje się lepszą stabilnością chemiczną i termiczną oraz jest bezpieczny w użytkowaniu. W tabeli 4 przedstawiono wybrane właściwości heksagonalnego azotku boru.



Rys. 5. Tlenek grafenu



Rys. 6. Zredukowany tlenek grafenu



Rys. 7. Heksagonalny azotek boru

TABELA 4

Wybrane właściwości heksagonalnego azotku boru BN [7]

Właściwość	Jednostka	Wartość
Gęstość	g/cm ³	2,000÷2,355
Twardość w skali Mosh	–	1÷2
Przewodność właściwa	Ωcm	10 ¹⁴
Temperatura topnienia pod ciśnieniem azotu	°C	3000
Temperatura utleniania	°C	> 1000
Średnia średnica ziarna	µm	~0,6

5. Przygotowanie próbek

Badania zostały przeprowadzone według własnej metodyki. Tlenek grafenu oraz heksagonalny azotek boru mieszano z bazą olejową SN-650 w proporcjach: 0,05%, 0,1%, 0,5%, 1%, 2% (m/m) i poddano badaniu na zestawie badawczym UNMT oraz aparacie czterokulowym T-02. Natomiast zredukowany tlenek grafenu, ze względu na ograniczoną ilość, został przebadany wyłącznie na zestawie UNMT w wyżej podanych stężeniach. Stężenia takie ustalono na podstawie analizy literatury [11, 12, 13] oraz wyników badań zrealizowanych wcześniej w Zakładzie Tribologii, Inżynierii Powierzchni i Logistyki Płynów Eksploatacyjnych (od 1.10.2019 r. Zakład Materiałów Pędnych i Smarów) Wojskowej Akademii Technicznej, z których wynikało, że najkorzystniejszym stężeniem h-BN w oleju była jego 2% zawartość [7, 14].

Masę oleju oraz masę próbek odmierzono na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001 g. Naczynia, w których przygotowano próbki, zostały wcześniej przepłukane acetonem oraz alkoholem etylowym 96%.

Pomiaru masy dokonano w następujący sposób: umieszczono na szalce przygotowane naczynie i wytarowano wagę. Następnie, za pomocą szklanej bagietki laboratoryjnej, do pustego naczynia dodano odpowiednią masę tlenku grafenu, zredukowanego tlenku grafenu lub azotku boru: po ustabilizowaniu wskazań na wadze dodano olej bazowy za pomocą 20 ml strzykawki; próbka była umieszczona w wadze do momentu ustabilizowania się wartości wskazywanej na wyświetlaczu.

Tak przygotowane próbki zostały wymieszane za pomocą mieszadła mechanicznego oraz myjki ultradźwiękowej VTUSC3. Proces mieszania na każdym urządzeniu trwał około 30 min. Probki zostały poddane ponownemu procesowi mieszania tuż przed wykonaniem pomiarów na zestawie UNMT oraz aparacie czterokulowym.

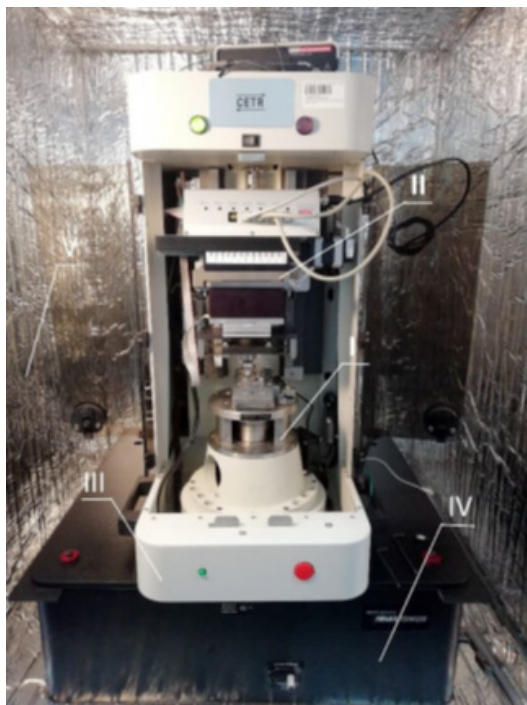
6. Aparatura badawcza

Badanie właściwości smarnościowych bazy olejowej SN-650 wraz z dodatkiem tlenku grafenu, zredukowanego tlenku grafenu lub heksagonalnego azotku boru, w różnych stężeniach, przeprowadzono przy wykorzystaniu urządzeń:

- zestawu badawczego UNMT (Universal Nano & Micro Tester, rys. 8), produkcji CETR, CA, USA, który służył do określania zużycia materiałów w węzle tarcia oraz oceny współczynnika tarcia;
- aparatu czterokulowego T-02 (produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu, rys. 9), na którym zbadano graniczne obciążenie zużycia G_{oz} , najmniejsze (płynn timerastające) obciążenie zatarcia P_t oraz naciski powierzchniowe w węzle tarcia po zakończonym badaniu p_{oz} .

Pomiary śladów zużycia, które powstały w wyniku przeprowadzonych badań, wykonano przy użyciu mikroskopu Nikon Eclipse LV100 (rys. 10).

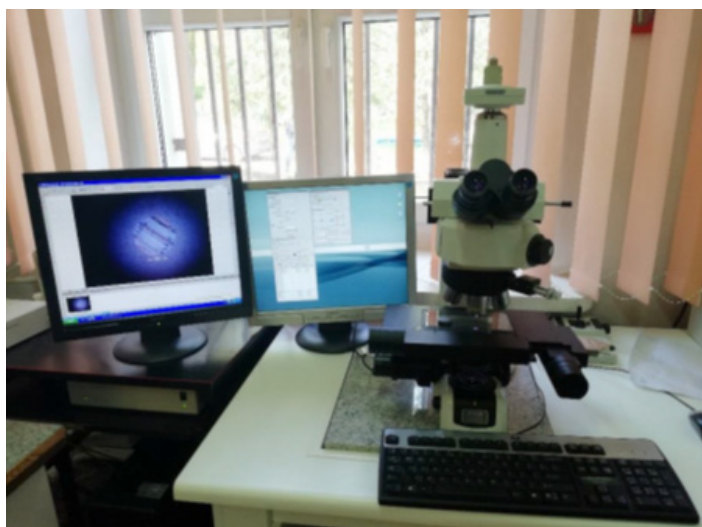
Szczegółowy opis sposobu realizacji badania na ww. urządzeniach podano w dalszej części artykułu.



Rys. 8. Zestaw badawczy UNMT. I — napęd dolny, II — napęd górny, III — rama urządzenia, IV — platforma antywibracyjna, V — osłona termiczno-akustyczna



Rys. 9. Aparat czterokulowy T-02 z dodatkowymi urządzeniami. 1 — komputer z oprogramowaniem sterującym, 2 — aparat czterokulowy T-02, 3 — regulator SM-303, 4 — mikroprocesorowy sterownik tribologiczny



Rys. 10. Mikroskop Nikon Eclipse LV100

7. Przeprowadzenie badań oraz analiza wyników

7.1. Zestaw badawczy UNMT — CETR

W urządzeniu UNMT umieszczono stalową, wzorcową płytkę (wg GOST9038-73), w trzpieniu zamontowano kulkę o średnicy 3,2 mm (1/8") wykonaną ze stali łożyskowej 100Cr6. W efekcie generowano naciski początkowe $5323,6 \text{ MN}^* \text{m}^{-2}$, które były bardzo bliskie naciskom zastosowanym w ocenie G_{oz} na aparacie czterokulowym ($5352,6 \text{ MN}^* \text{m}^{-2}$). Przed każdym pomiarem płytka oraz kulka zostały wyczyszczone benzyną ekstrakcyjną oraz acetonem. W tabeli 5 zestawiono parametry, przy których dokonano pomiaru. Substancja smarująca została wprowadzona w obszar tarcia za pomocą szklanej bagietki. Po wykonaniu każdego pomiaru mierzono średnicę śladu zużycia na kulkach za pomocą mikroskopu Nikon Eclipse LV100.

TABELA 5

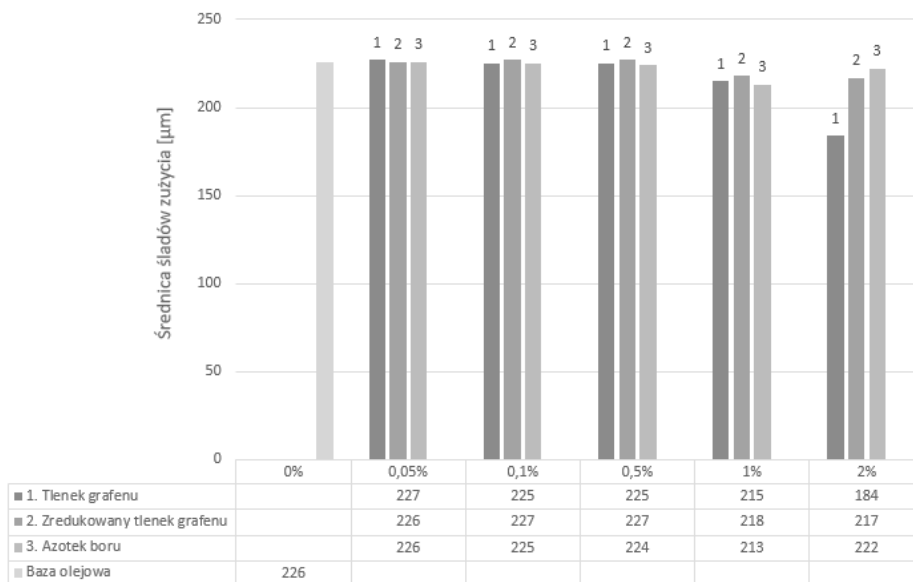
Parametry, przy których dokonano pomiaru na nanotesterze

Zadany parametr	Jednostka	Wartość
Obciążenie/naciski	N/ $\text{MN}^* \text{m}^{-2}$	150/5323,6
Amplituda	mm	1
Czas testu	min	15
Częstotliwość	Hz	25
Całkowita liczba cykli	—	22 500
Prędkość liniowa	mm/s	50

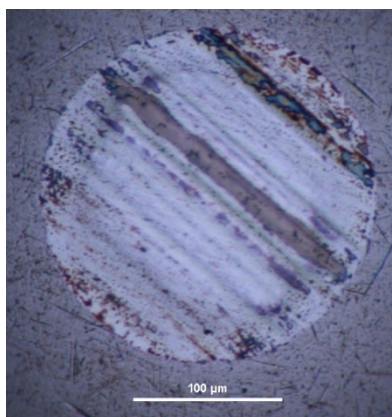
Na wykresie (rys. 11) przedstawiono średnicę śladów zużycia na kulkach wykorzystanych w teście. Średnica śladu zużycia dla czystej bazy olejowej wynosiła $226 \mu\text{m}$. Dla tlenku grafenu najmniejszą średnicę skazy zaobserwowano dla stężenia wynoszącego 2%, natomiast dla azotku boru najmniejszy ślad zużycia zaobserwowano dla 1% stężenia. Dla tego stężenia wpływ GO i rGO był taki sam jak dla h-BN.

Analizując zestawienie śladów zużycia na kulkach (rys. 11), zaobserwowano, że średnica śladów zużycia dla stężeń 0,05%, 0,1%, 0,5% utrzymuje się na zbliżonym poziomie. Ich wpływ przy małych stężeniach był znikomy, zbyt mała ilość dodatków może być „odgarniana” na krańce ścieżki tarcia, gdzie $V = 0$ — widać jednak tendencję spadkową, a przy 1% jest już wyraźny pozytywny efekt, głównie płatkowego tlenku grafenu GO i azotku boru h-BN. Mniej skuteczny okazał się zredukowany tlenek grafenu rGO. Mogą tu mieć znaczenie rozmiary ziaren i ich struktura (rys. 5, 6 i 7). Znacznie większe rozmiary ziaren rGO mogą utrudnić ich przenikanie w obszar tarcia. Utrzymanie takiej zależności przy 2% stężeniu zdaje się potwierdzać takie objaśnienie. Natomiast przy 2% stężeniu h-BN mogło

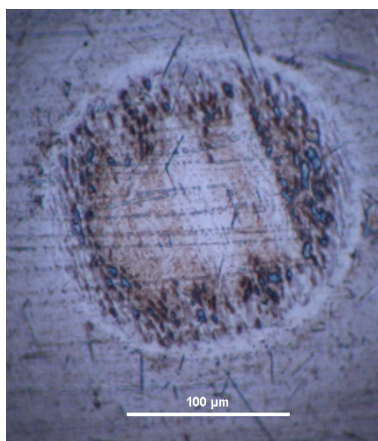
nastąpić „przerywanie” swobodnego przepływu oleju. Płatkowa struktura GO sprzyja procesowi tarcia w tych warunkach i dlatego przy 2% jego zawartości uzyskano zdecydowanie najlepszy efekt. Zawartość 2% tlenku grafenu znacząco zmniejszyła średnicę ślady na kulce (rysunek 12 i 13). Dodatek zredukowanego tlenku grafenu tylko nieznacznie poprawiał właściwości przeciwzużyciowe bazy olejowej SN-650. Jego wpływ był taki sam dla zawartości 1% i 2%.



Rys. 11. Średnica śladów zużycia na kulkach

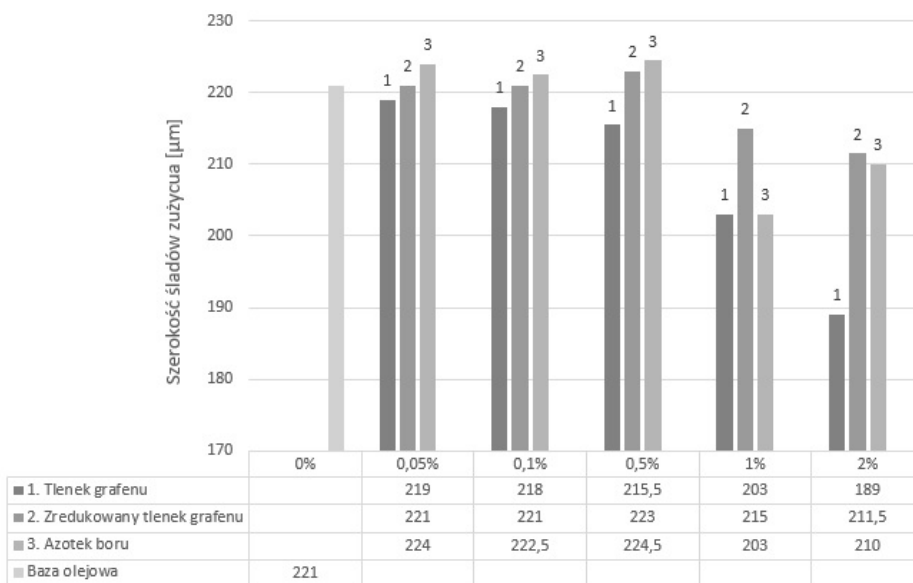


Rys. 12. Zdjęcie śladu na kulce dla czystej bazy olejowej SN-650

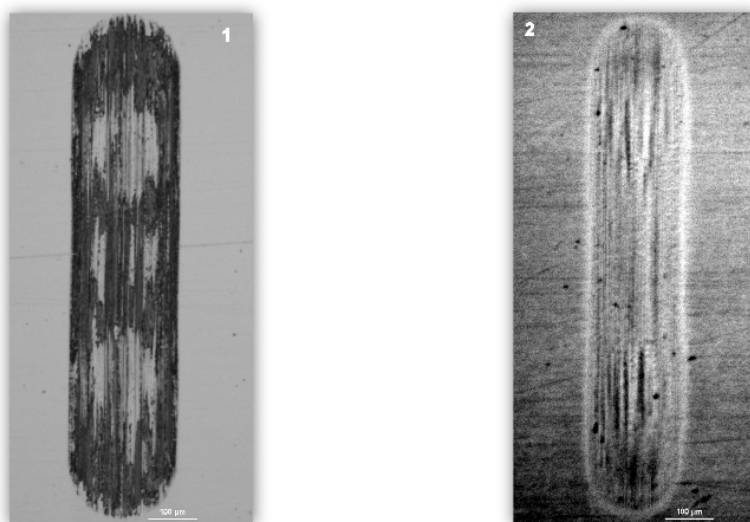


Rys. 13. Zdjęcie śladu na kulce dla bazy olejowej SN-650 + 2% tlenku grafenu

Na rysunku 14 przedstawiono wykres obrazujący szerokość śladów zużycia na stalowej płytce. Szerokość śladu dla czystej bazy olejowej wynosiła 221 μm . Zarówno dla tlenku grafenu, jak i dla zredukowanego tlenku grafenu najmniejszą wartość śladu zużycia zaobserwowano dla stężenia 2% dodatku w bazie olejowej SN-650. Natomiast w przypadku h-BN lepszy efekt uzyskano dla stężenia 1%.

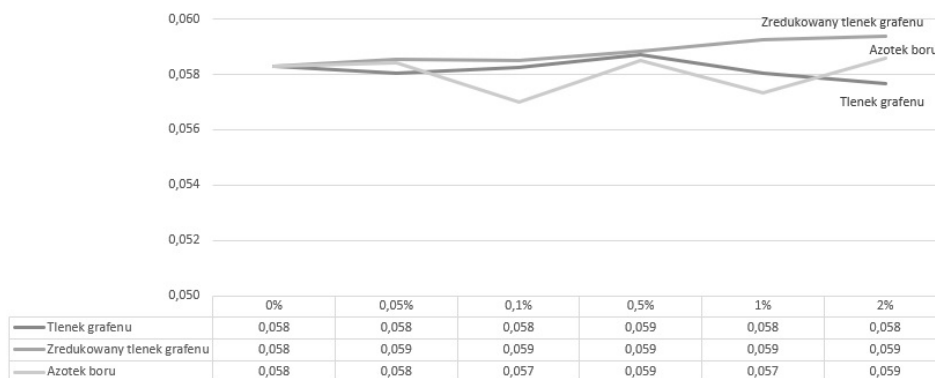


Rys. 14. Szerokość śladów zużycia na stalowej płytce



Rys. 15. Zdjęcie śladu zużycia na stalowej płytce: 1 — dla czystej bazy olejowej SN-650, 2 — dla bazy olejowej SN-650 + 2% tlenku grafenu

Dodawanie coraz większej ilości tlenku grafenu, do stężenia 0,5%, nie wpłynęło znacząco na wartość zużycia, a przy stężeniu 1% szerokość skazy na płytce wyraźnie uległa zmniejszeniu. Porównując stężenia poszczególnych substancji, zauważono, że mieszanina 2% tlenku grafenu z bazą olejową w największym stopniu zmniejszyła szerokość śladu zużycia na płytce. Dla 1% azotku boru oraz 1% tlenku grafenu wartości te są takie same. Dla stężenia 0,05% oraz 0,1% zredukowanego tlenku grafenu nie zaobserwowano zmian, a szerokość śladu zużycia na płytce była taka sama jak dla bazy olejowej SN-650.



Rys. 16. Wartość współczynnika tarcia

Oprócz pomiaru śladów zużycia dokonano także oceny współczynnika tarcia, co przedstawiono na rysunku 16. Współczynnik tarcia dla czystej bazy olejowej wynosił 0,058. Na podstawie analizy wyników zauważono, że dodatnie GO, rGO oraz hBN nie miało większego wpływu na zmniejszenie lub zwiększenie wartości współczynnika tarcia. Dla przyjętych warunków badań na UNMT współczynnik tarcia wahał się w zakresie $0,057 \div 0,059$. Wykres (rys. 16) obrazuje zależność współczynnika tarcia od zastosowanego stężenia dodatku. Jest to wartość średnia z całego testu trwającego 15 minut. W każdym przypadku współczynnik tarcia stabilizował się po kilku sekundach, co świadczy o dobrym smarowaniu podczas testu niezależnie od zastosowanego dodatku. Jednak gorsze działanie rGO można również tutaj zauważyć.

7.2. Aparat czterokulowy T-02

Badanie na aparacie czterokulowym zostało przeprowadzone tak, aby mieć możliwość odwołania do wcześniejszych badań wpływu azotku boru h-BN na właściwości smarnościowe olejów, zrealizowanych w Zakładzie Tribologii, Inżynierii Powierzchni i Logistyki Płynów Eksploatacyjnych (od 1.10.2019 r. Zakład Materiałów Pędnych i Smarów). Dlatego dokonano oceny następujących parametrów:

- G_{oz} — graniczne obciążenie zużyciowe. Parametr ten jest oznaczany w czasie biegu, który trwa 60 ± 1 sekund oraz przy ściśle określonym obciążeniu — 147,10 daN (150 kG). Podczas tego testu górna kulka obraca się z prędkością 500 obr./min. Parametr G_{oz} obliczano zgodnie z zależnością:

$$G_{oz} = 0,52 \frac{P}{d^2} \left[\frac{\text{daN}}{\text{mm}^2} \right], \quad (1)$$

gdzie: 0,52 — współczynnik wynikający z rozkładu sił w węźle tarcia aparatu czterokulowego (czworościanu foremego),

P — zadane obciążenie [daN],

d — średnia średnica skaz na kulkach [mm].

- P_t — najmniejsze zadane obciążenie powodujące skokowy wzrost oporów w węźle tarcia aparatu. Parametr ten określa warunki, w których następuje przerwanie filmu smarującego. Zjawisku temu towarzyszy gwałtowny wzrost wartości średnicy skaz na kulkach. Wartość tego parametru jest wyznaczana na podstawie stale rosnącego obciążenia — począwszy od wartości 0 N, z szybkością 409 N/s. Prędkość obrotowa kulki podczas testu wynosi 500 obr./min.

$$P_t = t \times 409 [\text{N}], \quad (2)$$

gdzie: t — czas, po którym nastąpił nagły wzrost oporów w węźle tarcia [s],
409 — szybkość, z jaką przyrasta obciążenie w czasie testu [N/s].

- p_{oz} — podobnie jak G_{oz} odzwierciedla naciski powierzchniowe występujące w węźle tarcia. Warunki pracy przy wyznaczeniu tego parametru są takie same jak przy wyznaczeniu parametru P_t . Prędkość obrotowa wynosi 500 obr./min, a przyrost obciążenia jest równy 409 N/m. Badanie przeprowadza się przy wzrastającym obciążeniu w sposób ciągły, począwszy od wartości 0 daN. Naciski p_{oz} określane są dla wartości obciążenia, które wynosi 784,53 daN (800 kG) i jest wartością maksymalną (graniczną), przy której aparat czterokulowy samoczynnie się wyłączał.

Wartość p_{oz} obliczono na podstawie śladów zużycia, które powstały na kulkach podczas testu przy maksymalnym obciążeniu. Zależność ta przyjmuje postać:

$$p_{oz} = 0,52 \frac{P_{max}}{d^2} \left[\frac{\text{daN}}{\text{mm}^2} \right], \quad (3)$$

gdzie: 0,52 — współczynnik wynikający z rozkładu sił w węźle tarcia aparatu czterokulowego,

P_{max} — maksymalna wartość obciążenia [daN],

d — średnia średnica skaz na kulkach [mm].

Ze względu na znikomą ilość posiadanego rGO w badaniach na aparacie czterokulowym oceniono tylko wpływ GO i h-BN na właściwości smarnościowe bazy SN-650.

W tabeli 6 przedstawiono wyniki pomiarów średnic skaz, które powstały na kulkach podczas badania parametru G_{oz} . Zauważono, że dodawanie coraz większej ilości dodatków do czystej bazy olejowej wpływa na zmniejszenie śladu zużycia na kulkach. Na rysunku 17 przedstawiono wykres obrazujący, w jaki sposób zmieniają się średnice śladów zużycia w zależności od stężenia dodatków w bazie olejowej SN-650. Na wykresie pokazano również szerokość średnią śladu dla czystego oleju.

TABELA 6

Średnice skaz na kulkach do oceny G_{oz}

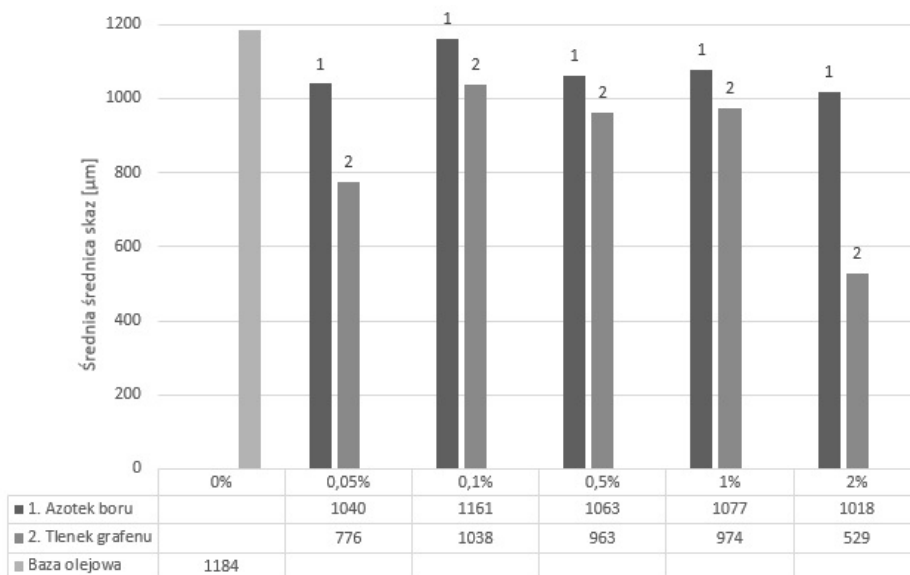
Stężenie		Pomiar [μm] średnice			Średnia [μm]
		1	2	3	
0,00%		1164	1159	1227	1184
h-BN	0,05%	1095	964	1061	1040
	0,1%	1137	1135	1212	1161
	0,5%	1043	1064	1080	1063
	1%	1066	1064	1102	1077
	2%	1012	1023	1018	1018

cd. tab. 6.

GO	0,05%	1151	1169	1157	1159
	0,1%	989	1080	1044	1038
	0,5%	937	963	990	963
	1%	990	984	949	974
	2%	488	531	567	529

Na podstawie powyższych wyników stwierdzono, że:

- dodanie 0,05% h-BN zmniejszyło średnicę śladu o 12%, natomiast dodanie GO o tym samym stężeniu zaledwie o 2%;
- najlepszym stężeniem azotku boru okazało się stężenie 2% (wartość zużycia kulki zmniejszyła się o 14% w porównaniu do czystej bazy olejowej);
- stężenie 0,5% GO sprawiło, że średnica skazy zmalała o 23%, jednak już dla 1% GO wartość ta zmalała jedynie o 18%;
- najlepszym stężeniem tlenku grafenu jako dodatku do bazy olejowej okazało się stężenie 2%, ponieważ średnia średnica śladu zużycia zmalała o 55%.



Rys. 17. Średnia średnica skaz na kulkach w zależności od stężenia dodatku w bazie olejowej do oceny G_{0z}

Przy wykorzystaniu wartości średniej średnicy skaz obliczono graniczne obciążenie zużycia dla SN-650 oraz SN-650 z dodatkami w różnych stężeniach. W tabeli 7 zestawiono wyniki obliczeń parametru G_{oz} dla poszczególnych pomiarów oraz stężeń próbek.

Na podstawie powyższych wyników stwierdzono, że:

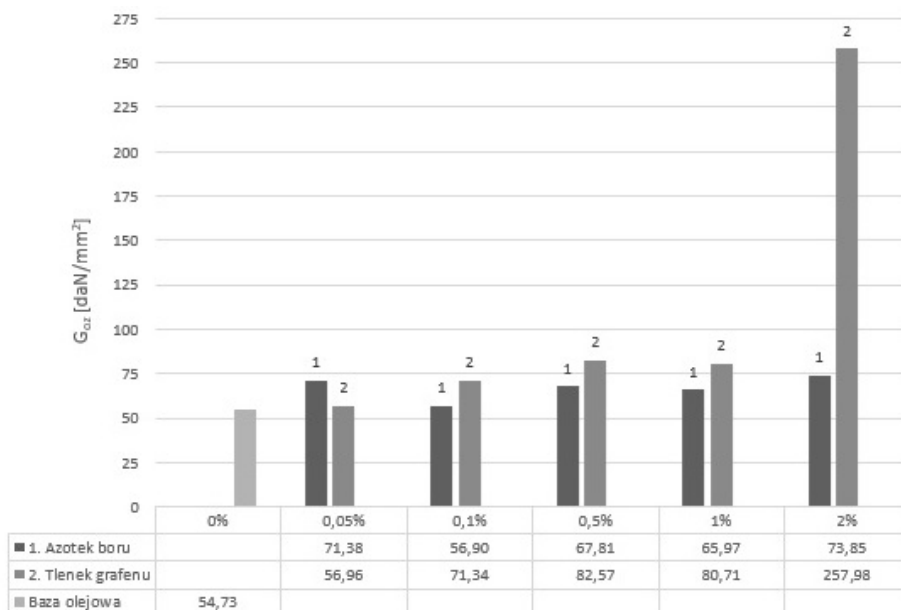
- dodanie do bazy olejowej 0,1% h-BN oraz 0,05% GO nieznacznie wpłynęło na polepszenie wartości granicznego obciążenia zużycia;
- największą wartość parametru G_{oz} w przypadku azotku boru, otrzymano dla 2% h-BN;
- dodanie 0,1% i większych stężeń GO znacząco przyczyniło się do zwiększenia parametru G_{oz} ;
- zawartość 2% tlenu grafenu w bazie olejowej zwiększyło wartość G_{oz} niemal pięciokrotnie.

TABELA 7

Wartość parametru G_{oz}

Stężenie		Wartość G_{oz} [daN/mm ²]			Średnia [daN/mm ²]
		1	2	3	
0,00%		56,48	56,93	50,80	54,73
h-BN	0,05%	63,86	82,34	67,93	71,38
	0,1%	59,17	59,43	52,09	56,90
	0,5%	70,29	67,55	65,60	67,81
	1%	67,34	67,55	63,03	65,97
	2%	74,66	73,09	73,79	73,85
GO	0,05%	57,74	56,01	57,13	56,96
	0,1%	78,18	65,66	70,18	71,34
	0,5%	87,09	82,57	78,05	82,57
	1%	78,12	79,00	84,99	80,71
	2%	264,03	271,89	238,01	257,98

Analizując wykres przedstawiony na rysunku 18, stwierdzono, że dodanie już najmniejszej ilości azotku boru oraz tlenu grafenu wpływa na polepszenie właściwości smarnościowych w porównaniu do czystej bazy olejowej SN-650. W porównaniu do GO dla stężeń 0,1%; 0,5%; 1%, h-BN nie wpłynął na zwiększenie wartości G_{oz} w takim stopniu jak tlenek grafenu. Zauważono również, że stężenie 0,5% h-BN oraz GO wpłynęło lepiej na właściwości smarnościowe niż 1% tych dodatków, przy czym zróżnicowanie było znikome. Jak już stwierdzono wcześniej, dodanie 2% GO do bazy SN-650 spowodowało uzyskanie największej wartości G_{oz} spośród wszystkich przebadanych próbek.

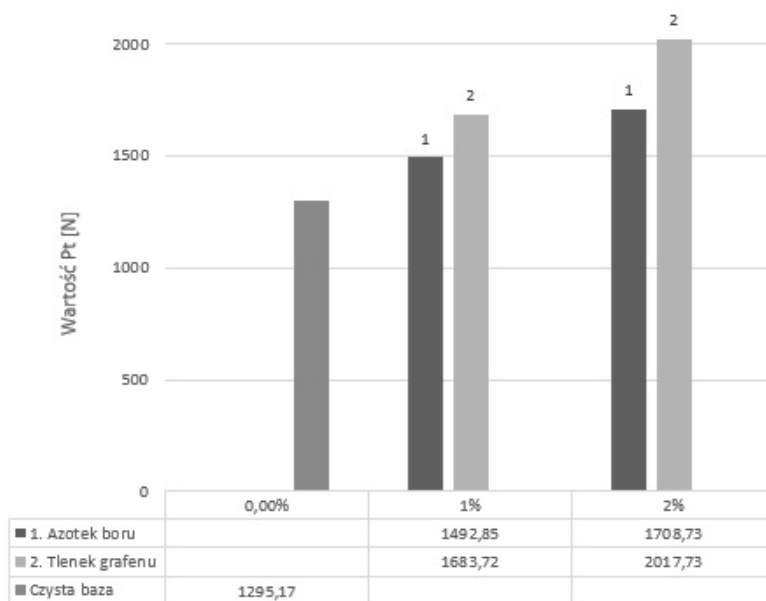


Rys. 18. Wartość granicznego obciążenia zużycia

Parametr P_t został wyznaczony za pomocą programu, który steruje pracą aparatu czterokulowego. Na wynik testu składał się wykres zależności stale narastającego płynnie momentu tarcia w funkcji czasu. Wyraźny gwałtowny wzrost oporu w węźle tarcia — moment (dana chwila w czasie) — został uchwycony na wykresie po zakończeniu testu. Ze względu na ograniczoną ilość tlenku grafenu, przeznaczoną na badania w niniejszej pracy, zdecydowano się na określenie wartości P_t tylko dla dwóch największych stężeń. Wyboru tego dokonano na podstawie wyników otrzymanych na zestawie UNMT oraz pomiaru parametru G_{oz} . Wartość obciążenia zacierającego P_t przedstawiono na rysunku 19.

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 19 stwierdzono, że:

- wartość parametru P_t dla czystej bazy olejowej wynosiła 1295,17 N;
- dodanie 1% oraz 2% h-BN i GO wpłynęło pozytywnie na wartość najniższego płynnie rosnącego obciążenia powodującego skokowy wzrost oporów w węźle tarcia;
- dodanie 2% tlenku grafenu do czystej bazy olejowej poprawiło właściwości przeciwwzatarciowe o około 60%;
- tlenek grafenu okazał się lepszym dodatkiem przeciwwzatarciowym niż heksagonalny azotek boru.

Rys. 19. Wartość obciążenia zacierającego P_t

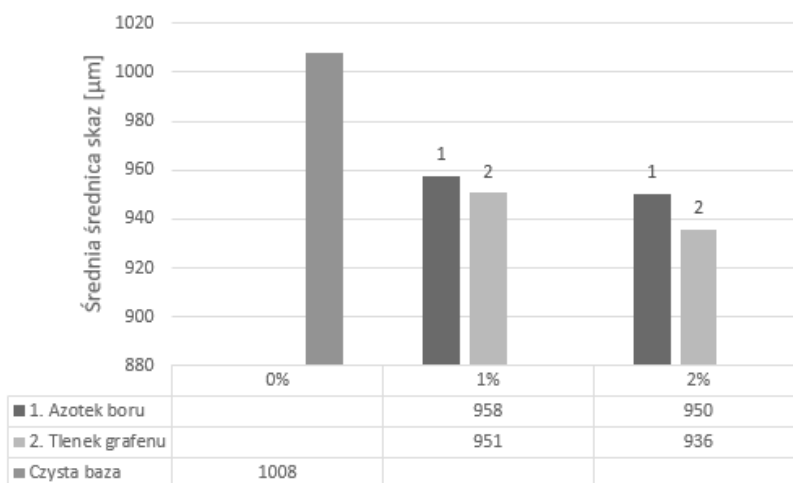
Ostatnim etapem badań na aparacie czterokulowym było wyznaczenie wartości p_{oz} . Zmierzone średnice skaz na kulkach, które powstały podczas testu trwającego aż do osiągnięcia $P_{max} = const$, zestawiono w tabeli 8 i zilustrowano (rys. 20).

TABELA 8

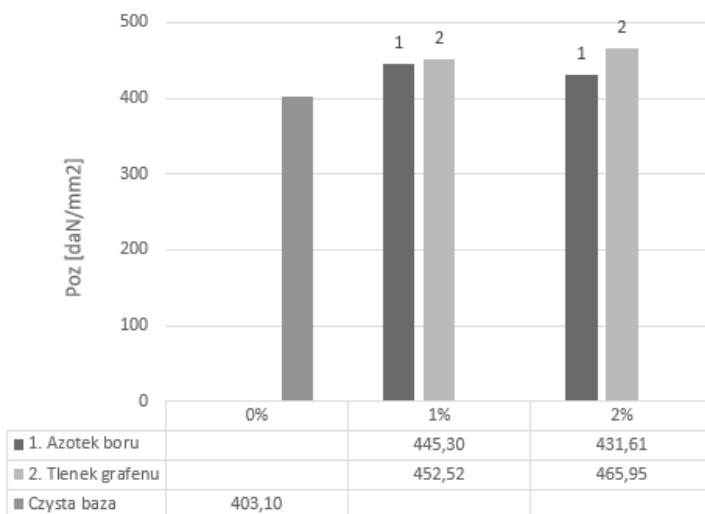
Zestawienie średnic skaz na kulkach podczas badania p_{oz}

Stężenie		Pomiar [μm]			Średnia [μm]
		1	2	3	
0,00%		1028	958	1038	1008
h-BN	1%	959	982	933	958
	2%	939	926	986	950
GO	1%	950	953	950	951
	2%	939	926	942	936

Wartości średnic, które uzyskano dla obydwu stężeń heksagonalnego azotku boru, są mniejsze od średniej wartości średnic dla czystej bazy olejowej. Najlepszy wynik otrzymano jednak dla bazy olejowej, która zawierała 2% tlenku grafenu.

Rys. 20. Średnia średnica skaz podczas badania p_{oz}

Przy wykorzystaniu wartości średniej średnic skaz obliczono średnie wartości nacisków p_{oz} według wcześniej podanego wzoru (3) i przedstawiono wyniki na rysunku 21.

Rys. 21. Wartości parametru p_{oz}

Wartość nacisków powierzchniowych p_{oz} w węźle tarcia dla czystej bazy olejowej wynosiła 403,1 daN/mm². Podobnie jak w przypadku G_{oz} im większa wartość tego parametru, tym dana substancja smarująca cechuje się lepszymi właściwościami smarnościowymi. W przypadku azotku boru najlepszym stężeniem dodatku w bazie olejowej był 1% h-BN. Natomiast baza olejowa zawierająca 2% tlenku grafenu charakteryzowała się najlepszą wartością parametru p_{oz} , chociaż dla stężenia 1% GO wartość tego parametru była tylko nieznacznie mniejsza.

8. Wnioski końcowe

Przeprowadzone badania potwierdziły doniesienia literaturowe o korzystnym wpływie tlenku grafenu i azotku boru h-BN na właściwości smarnościowe oleju bazowego. Ponadto można sformułować następujące wnioski końcowe wynikające z badań:

1. Dodanie GO oraz h-BN zauważalnie wpłynęło na właściwości przeciwzuzyciowe i przeciwzatarciowe bazy olejowej SN-650.
2. Najlepsze efekty otrzymano dla bazy olejowej SN-650 z dodatkiem 2% tlenku grafenu.
3. Próbki zawierające 2% azotku boru charakteryzowały się nieznacznie gorszymi właściwościami smarnościowymi w porównaniu do próbek zawierających 2% tlenku grafenu.
4. Stężenia 0,05%; 0,1%, 0,5% GO oraz h-BN nie wpłynęły znacząco na właściwości smarnościowe bazy olejowej SN-650.
5. Dodanie zredukowanego tlenku grafenu nieznacznie wpłynęło (mniej niż płatkowego GO) na polepszenie właściwości smarnościowych bazy olejowej (ocenianych tylko na tribotesterze UNMT).

Autorzy planują kontynuowanie takich badań w szerszym zakresie z wykorzystaniem różnych tribotesterów z odmiennymi węzłami tarciovymi, przy różnorodnych wymuszeniach, bowiem nawet pobieżna analiza prezentowanych w literaturze wyników badań wykazuje na duże rozbieżności zdeterminowane m.in. rodzajem styku tarciovego, rodzajem ruchu, szybkością względną elementów pary trącej, obciążeniem, rodzajem materiałów modelowej pary trącej itd.

Źródło finansowania pracy – środki przyznane przez Komisję ds. finansowania projektów i inicjatyw doktorantów Wojskowej Akademii Technicznej w ramach projektu pt. *Opracowanie nowych substancji z dodatkiem grafenu*.

Artykuł wpłynął do redakcji 20.05.2019 r. Zweryfikowaną wersję po recenzjach otrzymano 19.07.2019 r.

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

Krzysztof Gocman <https://orcid.org/0000-0002-6515-7178>

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

LITERATURA

- [1] DĄBROWSKI I., NOGAS P., KAŁDOŃSKI T., NASIŁOWSKA B., DJAS M., *Zastosowanie materiałów grafenowych w tribologii — analiza stanu zagadnienia i badania wstępne*, Biuletyn WAT, vol. 68, nr 2, 2019, s. 81-108.
- [2] DOU X., KOLTONOW A., HE X., DONG J.H., WANG Q.J., CHUNG Y-W., HUANG J., *Self-dispersed crumpled graphene balls in oil for friction and wear reduction*, Proc Natl Acad Sci U.S.A., 113, 6, 2016, s. 28-33.
- [3] GARG P., PALLAV G., DEVENDRA K., OM P., *Structural and Mechanical Properties of Graphene reinforced Aluminum Matrix Composites*, J. Mater. Environ. Sci. 7, 5, 2016, s. 1461-1473.
- [4] HUCZKO A., DĄBROWSKA A., KURCZ M., *Grafen — otrzymywanie, charakterystyka, zastosowanie*, wyd. 1, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2016.
- [5] Internet: <https://www.acsmaterial.com/media/newsblog/151129620517100869.pdf> (dostęp: 24.08.2018 r.)
- [6] Internet: <https://www.ntt-review.jp/archive/nttechnical.php?contents=ntr201608ra1.html> (dostęp: 13.09.2018 r.)
- [7] KAŁDOŃSKI T., *Tribologiczne zastosowanie azotku boru*, wyd. 2 popr., Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2013.
- [8] Karta charakterystyki olej bazowy SN-650, www.orlenoil.pl (dostęp: 10.12.2017 r.).
- [9] Karta informacyjna materiału — tlenek grafenu, proszek, www.itme.edu.pl (dostęp: 24.08.2018 r.).
- [10] Karta informacyjna materiału — zredukowany tlenek grafenu, proszek, www.itme.edu.pl (dostęp: 13.09.2018 r.).
- [11] KUMAR P., WANI M.F., *Synthesis and tribological properties of graphene: A review*, Journal Tribologia, 13, 2017, s. 36-71.
- [12] MURA A., CURA F., ADAMO F., *Evaluation of graphene grease compound as lubricant for spline couplings*, Tribology International, 117, 2018, s. 162-167.
- [13] SENATORE A., D'AGOSTINO V., VINCENZO V., CIAMBELLI P., SARNO M., *Graphene oxide nanosheets as effective friction modifier oil lubricant: materials, methods, and tribological results*, ISRN Tribology, 2013, s. 1-9.
- [14] SENYK S., *Ocena właściwości smarnościowych olejów przekładniowych zawierających heksagonalny azotek boru*, (praca dyplomowa), Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2018.
- [15] SMĘDOWSKI Ł., MUZYKA R., *Grafen — metody otrzymywania a zastosowanie i właściwości*, Karbo, 2, 2013, s. 79-87.
- [16] PHIRI J., GANE P., MALONEY T.C., *General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites*, Materials Science and Engineering B, 215, 2017, s. 9-28.
- [17] PASZKIEWICZ S., SZYMCZYK A., SPITALSKY Z., MOSNACEK J., ROŚLANIEC Z., *Struktura i właściwości termiczne nanokompozytów ekspandowany grafit (EG)/poli(tereftalan etylu)(PET)*, Chemik, 66, 1, 2012, s. 21-30.
- [18] TORBICZ W., PIJANOWSKA D.G., *Zastosowanie grafenu w technice pomiarowej*, Przegląd Elektrotechniczny, 88, 6, 2012, s. 1-7.

P.M. NOGAS, K. GOCMAN, T. KAŁDOŃSKI

**Research on tribological properties of oil containing graphene oxide
or hexagonal boron nitride**

Abstract. The aim of this publication is to present the results of studies on the SN-650 oil base with various concentrations of graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO) produced by the Institute of Electronic Materials Technology in Warsaw and hexagonal boron nitride (h-BN) produced according to the technology developed at the Military University of Technology. The first part of the publication presents basic information about graphene oxide and the possibilities of its use, in particular in the field of tribology. The second part of the publication presents the results of tests of lubricity properties of the samples with the addition of 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1% and 2% of graphene oxide, reduced graphene oxide or hexagonal boron nitride. The measurements were carried out using the UNMT universal nano/microtester tester and the T-02 four-ball device, at the Department of Tribology, Surface Engineering and Logistics of Service Fluids, which is a part of the Institute of Mechanical Vehicles and Transport of the Mechanical Faculty of the Military University of Technology. The obtained results have demonstrated the beneficial effect of introducing additions in the form of graphene oxide or hexagonal boron nitride onto the tribological properties of the oil base.

Keywords: graphene, hexagonal boron nitride, graphene oxide, oil base

DOI: 10.5604/01.3001.0013.9721

