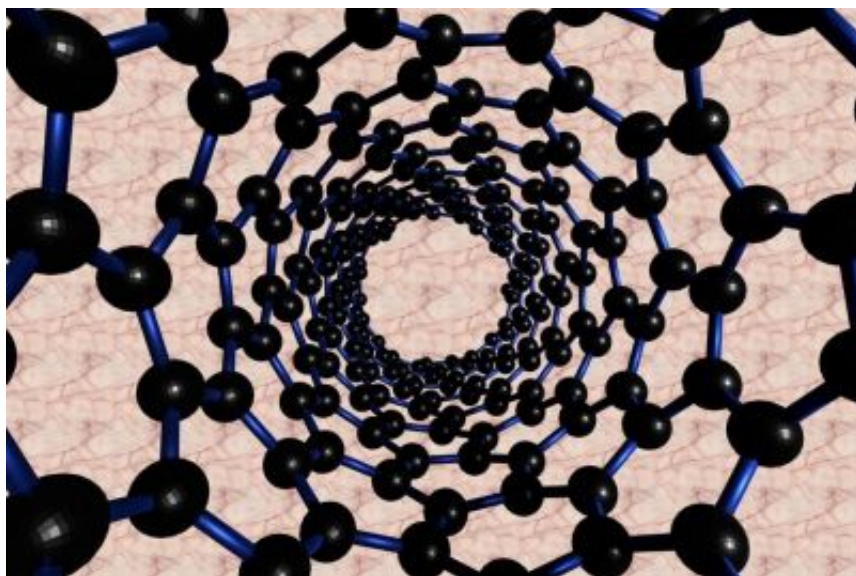


Wiadomości

2021-10-07

Materiały węglowe w motoryzacji



Artykuł ukazał się w wydaniu 1,2,3/2021 "Paliw Płynnych"

Materiałami węglowymi nazywa się materiały których wyłącznym lub dominującym składnikiem jest pierwiastek węgla. Węgiel występuje w kilku odmianach alotropowych, gdzie do najbardziej znanych należą grafit, diament oraz postać amorficzna węgla – sadza. Do mniej znanych odmian alotropowych należą grafen, fullereny i nanorurki.

Diament ma strukturę krystaliczną, regularną, w której wszystkie pozycje sieciowe zajmują atomy węgla. Jest materiałem o prawie najwyższej możliwej twardości, charakteryzuje się bardzo małą przewodnością elektryczną, bardzo wysoką przewodnością cieplną, dużą przezroczystością w zakresie światła widzialnego i podczerwieni, oraz wysokim współczynnikiem załamania światła. Ze względu na dużą twardość znalazły one zastosowanie jako elementy tarcz szlifierskich. Wiertła czy brzeszczotów pił. Ich doskonała przezroczystość stała się przyczyną wykorzystania diamentu jako materiału do produkcji soczewek optycznych. O ile diament nie znalazł bezpośrednio większego zastosowania w budowie pojazdów i materiałów w nich stosowanych, o tyle diament polikrystaliczny znajduje wykorzystanie w maszynach (np. obrabiarkach) wykorzystywanych przy produkcji pojazdów. Trwają prace badawcze nad zastosowaniem diamentu w krzemowych układach elektronicznych jako warstwy odprowadzającej ciepło w technologiach SOD (*silicon on diamond*). Materiał ten znacznie efektywniej odprowadza ciepło i tym samym obniża temperaturę układu niż tlenek krzemu, co umożliwia zwiększenie gęstości upakowania układów elektronicznych. Prowadzone są także prace badawcze nad półprzewodnikami opartymi na syntetycznych diamentach z wykorzystaniem technologii CVD (*Chemical Vapour Deposition*) oraz nad diamentowymi tranzystorami. Tego typu materiały elektroniczne mogą znaleźć zastosowanie w przyszłości w pojazdach

elektrycznych czy autonomicznych.

Sadza jest bezpostaciową odmianą węgla. Uważana jest za pierwszy nanomateriał, który znalazł powszechne zastosowanie w elementach stanowiących składowe pojazdów. W przemyśle motoryzacyjnym znajduje głównie zastosowanie jako napełniacz w mieszankach gumowych wykorzystywanych w produkcji opon i wyrobów gumowych (np. dywaników, uszczelnień). Ze względu na właściwości barwiące sadza ma także zastosowanie w produkcji barwników i pigmentów do tworzyw sztucznych, farb i lakierów, które wykorzystywane są także w produkcji elementów pojazdów. Materiał ten bywa także stosowany jako dodatek do mas czynnych akumulatorów zwiększający przewodność tych mas.

Kolejną odmianą alotropową węgla jest grafit. Grafit ma strukturę warstwową, w której izolowane pojedyncze warstwy zbudowane są z regularnych sześciobocznych aromatycznych układów cyklicznych. Wiązania między atomami węgla w wierzchołkach sześcioboków mają zdelokalizowany charakter, przez co elektrony tworzą coś w rodzaju chmury i umożliwia to ich swobodny ruch równolegle do powierzchni. Z tego względu grafit wykazuje bardzo dobre przewodnictwo elektryczne. Poszczególne warstwy grafitu połączone są jedynie słabymi oddziaływaniami podobnymi do sił van der Waalsa, dzięki czemu grafit jest łupliwy i podatny na ścieranie. Oddziaływania te mają charakter metaliczny, co jest przyczyną dobrej przewodności elektrycznej także w poprzek warstw. Grafit charakteryzuje się dużą odpornością mechaniczną, dobrymi własnościami smarnymi, dobrą stabilnością chemiczną w wysokiej temperaturze i atmosferze nieutleniającej, dużym przewodnictwem cieplnym, małym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, odpornością na szoki cieplne i dużą zdolnością do adsorpcji gazów.

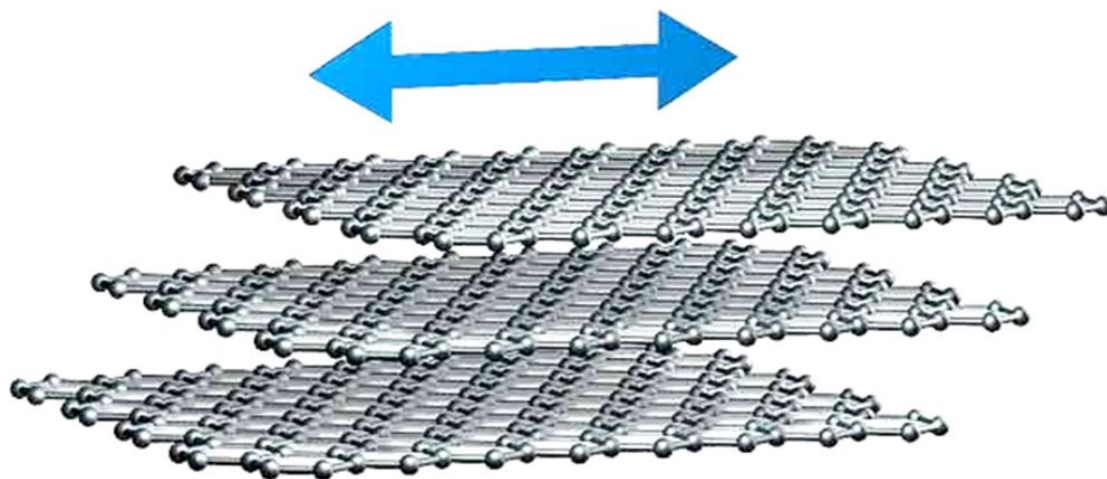
Dzięki swoim właściwościom grafit znalazł szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, także w motoryzacji. Jest on obecnie składnikiem wielu kompozytów i ma tak wiele innych zastosowań, bez których trudno sobie wyobrazić współczesny samochód. Należy mieć na uwadze, że często za materiał grafitowy (węglowy) uważane są włókna węglowe. Otrzymuje się je w wyniku kontrolowanego procesu pirolizy polimerów organicznych (np. poliakrylonitrylu). Takie włókno zbudowane jest z rozciągniętych struktur węglowych podobnych do grafitu. Czasami trudno jest ustalić, czy producenci elementów do pojazdów mówiąc o graficie mają na myśli odmianę alotropową węgla czy włókna węglowe.

Grafit stosowany w technice ma różne formy i raczej powinno się mówić o materiale grafitowym, gdyż najczęściej ma on strukturę pośrednią pomiędzy kryształem grafitu a węglem amorficznym. Stosowany jest w różnych formach tzn. w amorficznej (jako tzw. grafit czarny), formie krystalicznej, płatkowej (grafit srebrzysty) czy w postaci folii i włókien (grafit ekspandowany – wytworzony przez eksfoliację kryształów grafitu).

Grafit, podobnie jak sadza, stosowany jako dodatek do mas czynnych akumulatorów zwiększając ich przewodność, dotyczy to także baterii stosowanych w pojazdach elektrycznych. Wykorzystywany jest do produkcji farb, powłok antykorozyjnych, uszczelnień (szczególnie do prac w wysokich temperaturach i prac ciśnieniowych), tworzyw sztucznych, kompozytów, elektrod itd. Z grafitu wytwarzane są np. pierścienie, łożyska czy panewki, wirniki i łopatki pomp (np. paliwowych), okładziny i szczęki hamulcowe (grafit doskonale odprowadza ciepło), szczotki do silników. Grafit i proszek grafitowy stosowane są jako dodatki samosmarujące lub jako smar suchy.

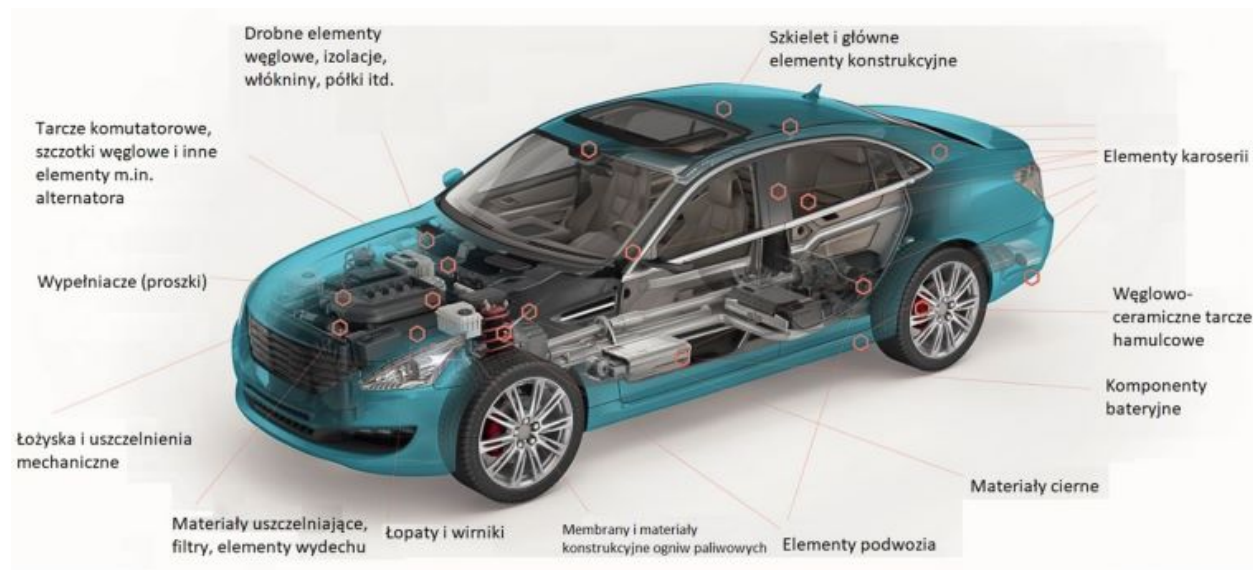
Suchy smar grafitowy, dzięki braku zależności gęstości od temperatury i odporności chemicznej (jak ma to miejsce w olejach i smarach plastycznych) jest odporny na działanie wysokich i niskich temperatur oraz na działanie oparów i kwasów. Te dobre właściwości smarne zapewnia struktura warstwową grafitu ze słabymi siłami międzycząsteczkowymi między warstwami. Warstwy te podczas ruchu mogą łatwo przesuwać się względem siebie (rysunek 1), gdyż wiązania między nimi charakteryzują się małą wytrzymałością na ścinanie. Aby zapewnić jak najlepszą smarność, warstwy powinny być ustawione równolegle do powierzchni i w kierunku ruchu. Z tego względu smary grafitowe mają zastosowanie do maszyn i urządzeń pracujących w trudnych warunkach czyli przy wysokich obciążeniach, małych i dużych

prędkościach, skrajnych temperaturach, dużej wilgotności czy agresywnym środowisku chemicznym, itp. Grafit doskonale przylega do różnych powierzchni i dzięki temu można smarem grafitowym smarować mechanizmy przekładni kierownicy, pióra resorów (zapobiega to „sklejaniu się” piór), elementy układów hydraulicznych. Smary stałe mogą być także stosowane w układach „samosmarujących”, tzn. takich, które nie wymagają zewnętrznego źródła smarowania i uzupełniania smaru przez cały okres eksploatacji układu.



Rysunek 1. Struktura grafitu [11]

Grafit może także pełnić rolę dodatku smarnego do olejów i smarów plastycznych. W środkach tych stosuje się różne rodzaje grafitu (przykładowo stosując grafit o ekspandowany można poprawić właściwości smarne), o różnych rozmiarach cząstek i o różnej czystości. Mogą one być wyprodukowane (jak klasyczne środki smarowe) na bazie olejów mineralnych, syntetycznych, semisyntetycznych lub roślinnych. Ilość grafitu jaką można wprowadzić do środka smarowego jest ograniczona, gdyż zbyt duża jego zawartość zamiast poprawiać smarność, to zwiększa zużycie. Korzystne lub szkodliwe działanie przeciwzużyciowe grafitu zależy nie tylko od jego stężenia, ale także od rodzaju innych dodatków w środkach smarowych oraz twardości i wielkości cząstek grafitu. Przykładowe możliwości zastosowania materiałów grafitowych (w tym włókien węglowych) w pojazdach przedstawiono na rysunku 2.

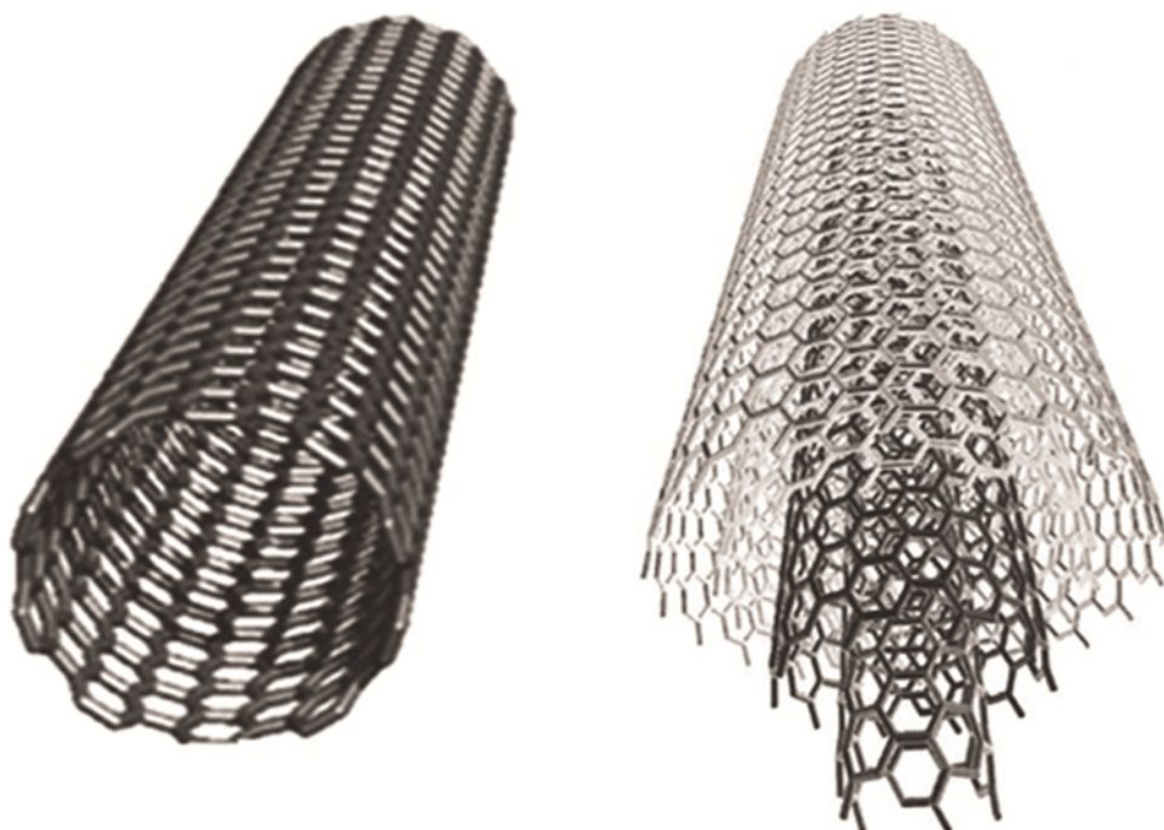


Rysunek 2. Potencjalne obszary zastosowania materiałów grafitowych w samochodzie osobowym [12]

Grafit ma także zastosowanie jako materiał wyjściowy do otrzymywania kolejnej odmiany węgla jaką jest grafen. Materiał ten to nic innego jak pojedyncza warstwa grafitu składająca się z ułożonych w heksagonalną sieć atomów węgla. Jest on bardzo dobrym przewodnikiem ciepła, charakteryzuje się bardzo dużą ruchliwością elektronów w temperaturze pokojowej, jest prawie przezroczysty, ponad 100 razy mocniejszy niż stal (o tej samej grubości), a zarazem tak elastyczny, że można go bez szkody rozciągnąć o 20%. Materiał ten ma szansę w wielu zastosowaniach zastąpić krzem. Nadaje się do wytwarzania przezrzystych, zwijanych w rolkę wyświetlaczy dotykowych, energooszczędnych źródeł światła. Właściwości grafenu można modyfikować poprzez np. utlenianie jego powierzchni czy osadzanie na niej innych pierwiastków. Przykładowo całkowite uwodornienie grafenu pozwala otrzymać nowy materiał zwany grafanem, który w przeciwieństwie do grafenu jest izolatorem. Takie modyfikacje powierzchni dają możliwość pozyskania całkiem nowych materiałów o niespotykanych dotąd właściwościach. Grafen i jego pochodne mogą być składowymi różnych kompozytów. Przykładowo naniesienie grafenu na utleniony materiał pozwala uzyskać nowy materiał o właściwościach półprzewodnika, z kolei naniesienie na materiał uwodorniony – o właściwościach metali. W niedługiej przyszłości materiał ten może się stać podstawą elektroniki stosowanej także w motoryzacji. Ocenia się, że jako materiał o dużej wytrzymałości, dobrych właściwościach termicznych i małej masie może znaleźć zastosowanie jako składnik kompozytów polimerowych, będących materiałami konstrukcyjnymi do budowy nadwozi i elementów pojazdów, do produkcji tekstyliów (tapicerka), do wytwarzania różnego rodzaju czujników czy materiałów do odzysku ciepła/chłodu. Grafen charakteryzuje się także bardzo dobrymi właściwościami smarnymi i podobnie jak grafit może się stać dodatkiem do olejów i smarów, który będzie nie tylko posiadał właściwości przeciwwzrostowe, ale również odprowadzał ciepło. Zastosowanie materiałów grafenowych w motoryzacji może przyczynić się do szybszego wprowadzenia na rynek lekkich, energooszczędnych i jednocześnie bezpiecznych samochodów. Jednak nadal istnieje wiele wyzwań technologicznych dotyczących tych materiałów, jak chociażby pozyskiwanie grafenu stosunkowo tanimi metodami na dużą skalę, opracowanie metod modyfikacji grafenu, opracowanie metod dyspersji grafenu w różnych matrycach itp.

W przypadku zwinienia jednej lub kilku warstw grafenu w obiekt cylindryczny, otrzymujemy kolejną odmianę węgla – nanorurki węglowe (jedno- lub wielowarstwowe) – rysunek 3. Są materiałem bardzo lekkim i charakteryzują się bardzo dużą wytrzymałością mechaniczną i termiczną, wytrzymałością na rozciąganie (pojedynczą nanorurkę można rozciągnąć o 40%), silnymi właściwościami absorpcyjnymi, dużym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym. Ich właściwości uzależnione są od ich długości, średnicy, ilości warstw i kąta skrętności. Podobnie jak w przypadku grafenu, właściwości nanorurek węglowych można kształtować przez modyfikowanie ich powierzchni atomami różnych pierwiastków, a także dodatkowo przez napełnianie pustych rdzeni atomami i cząsteczkami innych substancji. Ze względu na ich specyficzne i wyjątkowe właściwości, nanorurki znalazły lub mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Możliwości kształtowania materiałów na bazie nanorurek są równie szerokie jak i grafenu, stąd wciąż są one przedmiotem badań. Nanorurki mogą mieć zastosowanie jako materiały elektrodowe do ogniw, jako czujniki dotykowe w zamian przełączników membranowych we wnętrzach samochodów, jako magazyny energii. Coraz częściej stosowane są też jako wypełniacz kompozytów na bazie polimerów, które mogą mieć zastosowanie jako lekki materiał konstrukcyjny nadwozi i elementów pojazdów. Kompozyty z ich udziałem mają lepsze właściwości mechaniczne, dużą przewodność elektryczną a także są bardziej odporne na różnego typu odkształcenia, stąd zainteresowanie wykorzystaniem kompozytami węglowymi z udziałem nanorurek węglowych jako materiałem na tarcze hamulców. Dodane z sadzą do mieszanek gumowych do opon mogłyby poprawić właściwości przeciwwzrostowe a jednocześnie służyć jako czujniki ciśnienia. Z kolei kompozyty nanorurek z metalami mogłyby być wykorzystane do produkcji lżejszych i równie wytrzymałych elementów pojazdów np. silników. Przypuszcza się, że nanorurki mogą poprawić właściwości mechaniczne lakieru samochodowego, może on być bardziej odporny na zarysowania, a jednocześnie posiadać właściwości samonaprawcze. Zastosowanie nanorurek w szybach pojazdów może z kolei uczynić je interaktywnymi oraz wzmocnić, czy nadać właściwości przeciwośloneczne. Rozważne jest także zastąpienie nanorurkami platyny w ogniwach paliwowych, co mogłoby obniżyć koszty produkcji ogniw i bardziej je rozpowszechnić. Interesującym rozwiązaniem jest wykorzystanie nanorurek węglowych jako „magazynów” wodoru czy na

potrzeby motoryzacji czy technologii kosmicznych, gdyż 1 g nanorurek może zmieścić 20 dm³ wodoru.



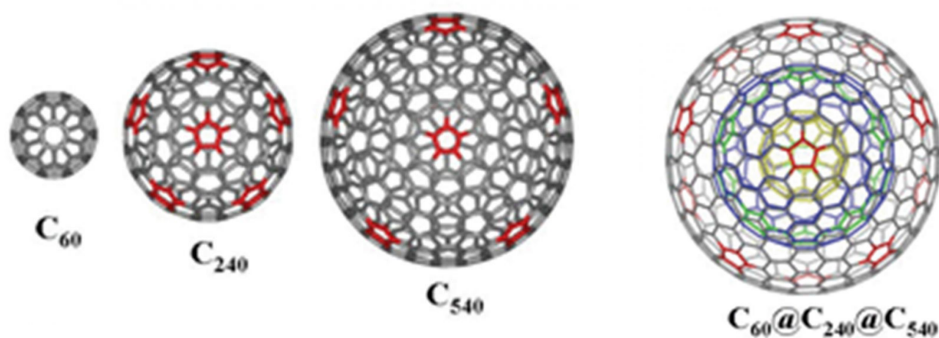
Rysunek 3. Nanorurka jedno- i wielowarstwowa [3]

Nanorurki węglowe, tak jak i grafen, przed szerokim ich zastosowaniem w technice wciąż wymagają rozwiązania wielu problemów. Ze względu na możliwość modyfikowania ich właściwości poprzez kąt skrętności, osadzanie na powierzchni oraz wewnątrz rurek innych pierwiastków i związków, to te właściwości należy odpowiednio zoptymalizować, uwzględniając dane zastosowanie. W przypadku stosowania ich jako komponentów kompozytów, należy dopracować metod ich dyspersji w różnych matrycach, zbadać zależność właściwości kompozytów od rodzaju nanorurek, czy sposobu ich ułożenia.

Kolejną odmianą alotropową węgla, odkrytą w 1985 roku są fullereny. Są to cząsteczki zbudowane z parzystej liczby atomów węgla, które tworzą sprzężone układy pięcio- i sześcioboków ułożonych w sferyczną, kulistą lub elipsoidalną, zamkniętą strukturę przestrzenną. Fullereny mogą zawierać od 28 do około 1500 atomów węgla. Najbardziej znaną i stabilną strukturą jest fullerene złożony z 60 atomów węgla (C₆₀), mający kształt dwudziestościanu ściętego (piłki futbolowej). Stabilność fullereny C₆₀ wynika z tego, że atomy węgla są połączone wiązaniami typu sp² w zamkniętą strukturę i nie występują w niej niesparowane elektrony, co minimalizuje jego aktywność chemiczną. Inne trwałe odmiany fullerenów to: C₃₂, C₄₄, C₅₀, C₅₈, C₇₀, czy C₅₄₀. Mogą one być złożone z pojedynczej warstwy (rysunek 4a), jak i tworzyć struktury wielowarstwowe (nanocbulki) (rysunek 4b).

a)

b)



Rysunek 4. Fulleren a) jednowarstwowy, b) wielowarstwowy [4]

Fullereny są ciałami stałymi o właściwościach nadprzewodzących i półprzewodnikowych. Podobnie jak w innych materiałach węglowych ich właściwości można zmieniać poprzez modyfikację ich powierzchni i przyłączać inne grupy funkcyjne (fullereny egzohedralne). Można także zastąpić innym pierwiastkiem jeden z atomów węgla (heterofullereny) lub umieścić w ich wnętrzu inny atom (fullereny endohedralne). W stanie stałym, klatki C₆₀ tworzą strukturę krystaliczną, ułożone razem w układ regularny ściennie centrowany. Postać krystaliczna fullereny nazywana jest fullerytem i może wykazywać twardość większą od diamentu. Z kolei w przypadku domieszkowania fullerytów innymi pierwiastkami uzyskuje się związki jonowe o postaci krystalicznej zwane fullerydem. Przykładowo domieszkowane potasem mają właściwości nadprzewodników lub izolatorów (zależnie od ilości potasu), zaś domieszkowane rubidem są przewodnikami. Dzięki temu znalazły zastosowanie w elektronice, która może być stosowana również w pojazdach.

Podobnie jak w przypadku wcześniej omówionych materiałów węglowych, fullereny mogą być łączone z polimerami dając kompozyty o wyjątkowych właściwościach. Przykładowo domieszanie cząstek C₆₀ do polietylenu wpływa korzystnie na zwiększenie jego twardości. Z kolei sprawność baterii na bazie kompozytów polimerowo-fullerenowych jest dwukrotnie większa od sprawności baterii krzemowych. Można je również mieszać z olejami czy smarami uzyskując w ten sposób środki smarowe.

Nanomateriały węglowe uważane są za materiały przyszłościowe, które mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki, w tym w przemyśle motoryzacyjnym. Z ich wykorzystaniem można poprawić właściwości tradycyjnych materiałów inżynierskich uzyskując nowe materiały o większej wytrzymałości, znacznie lżejsze i inteligentne (samonaprawiające się, interaktywne). Mogą one stać się podstawowym komponentem ogniw paliwowych, baterii i elektroniki przyszłości.

[1] Carlen H.: *Hot applications run longer with graphite*. 2013, <https://evolution.skf.com/en/hot-applications-run-longer-with-graphite/> (dostęp 24 stycznia 2021).

[2] SGL Carbon: *Fiber Composites and Graphite Components for the Automotive Industry*. <https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/markets/automotive/#application:264|262|260|0&material:0> (dostęp 24 stycznia 2021).

[3] Choudhary V., Gupta A.: *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites*. In: *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites* (red. Yellampalli S.), IntechOpen 2011, 65-90

[4] Delgado J.L., Herranz M.Á., Martín N.: *The nano-forms of carbon*. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 1417-1426

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Przemysłowy Instytut Motoryzacji

Artykuł ukazał się w wydaniu 1,2,3/2021 "Paliw Płynnych"

Źródło: <https://paliwa.pl/strona-startowa/archiwum/materialy-weglowe-w-motoryzacji>