



Nghiên cứu chế tạo chất lỏng ion mới từ dầu dừa ứng dụng làm phụ gia cho chất bôi trơn

Preparation of a new ionic liquid from cococnut oil for friction-reducing additive for lubricant

Bùi Thị Lệ Thủy¹, Trương Văn Từ¹, Nguyễn Thị Hồng Phượng²

¹ Khoa Dầu khí, Đại học Mở - Địa chất Hà Nội, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

² Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

*Email: thuykhai2001@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 03/01/2020

Accepted: 20/3/2020

Keywords:

Graphene Oxide, lubricant, additive

ABSTRACT

A new ionic liquid triethylammonium carboxylate $[(C_2H_5)_3NH][RCOO]$ (where R is fatty acid groups of coconut oil) was synthesized from fatty acid of coconut oil and triethyl amine. Graphene oxide (GO) was synthesized from graphite via modified Hummers method then was reduced to form reduced graphene oxide. The products were characterized and confirmed by FT-IR, XRD and NMR analysis. Friction-reducing additives was prepared from by dispersed reduced graphene oxide in $[(C_2H_5)_3NH][RCOO]$ (0.1%). Friction-reducing properties of materials were measured by GOST P56946-2016 (equivalent to ISO 13500:2008). The results show that using graphene and liquid triethylammonium hydrogen carboxylate lead to increase in the friction-reducing property of based oil in drilling fluid and mixture of them showed highest capacity of increasing the friction-reducing property of drilling fluid.

1. Giới thiệu chung

Khi khoan, do ma sát rất lớn giữa dụng cụ phá hủy (chòong khoan) và các thành phần bộ dụng cụ khoan với đất đá ở đáy giếng khoan, nên nhiệt độ tại nơi tiếp xúc có thể lên tới 800-1000°C. Thực tế cho thấy chỉ 0,01% công suất máy khoan phục vụ cho quá trình phá hủy đất đá, phần còn lại sinh ra nhiệt. Nhiệt năng sinh ra một phần đi vào đất đá, phần còn lại làm nóng bộ dụng cụ khoan dẫn đến làm giảm độ bền và độ chống mài mòn của chòong khoan, dần dần làm cho chòong khoan làm việc kém hiệu quả. Khi tuần hoàn, dung dịch khoan có tác dụng tản nhiệt, bôi trơn các ổ bi và các chi tiết khác của chòong, cần khoan và ống chống để giảm ma sát, giảm mài mòn bộ dụng cụ

khoan từ đó giảm tiêu hao năng lượng và tăng độ bền bộ dụng cụ khoan. Để tăng khả năng bôi trơn người ta thường thêm dầu bôi trơn (khoảng 2-3%) vào dung dịch khoan. Dung dịch khoan gốc dầu có khả năng bôi trơn tốt. Tuy nhiên ngày nay, trong công nghiệp khoan thường sử dụng dung dịch khoan gốc nước nên việc nghiên cứu cải thiện hoặc chế tạo mới phụ gia nhằm nâng cao hơn nữa hiệu quả tản nhiệt, giảm ma sát và giảm mài mòn của dầu bôi trơn là cần thiết. Một số nghiên cứu cho thấy việc đưa nano cacbon, nano graphite và nano $CaCO_3$... vào dung dịch khoan làm tăng hiệu quả bôi trơn.

Graphene có độ bền cơ học cao, độ chịu biến dạng thấp do tương tác van der Waals yếu giữa lớp các có độ dày nguyên tử, độ dẫn nhiệt cao và diện tích

bề mặt lớn tạo ra tiềm năng ứng dụng graphene cho dầu bôi trơn. Nhiều nghiên cứu đã sử dụng graphene làm chất bôi trơn rắn, làm phụ gia cho dầu bôi trơn và cho kết quả rất khả quan [1]. Hơn nữa, trường đại học Rice (Houston, Hoa Kỳ) và Công ty dung dịch khoan hàng đầu thế giới (M-I SWACO) đã kết hợp nghiên cứu và cho thấy rằng một lượng rất nhỏ graphene trong dung dịch khoan cũng có khả năng bịt kín các lỗ rỗng trong vỉa theo đó dầu có thể chảy qua gây mất mát giảm sản lượng dầu. Tuy nhiên, graphene dễ bị kết tụ thành hạt kích thước lớn làm giảm diện tích bề mặt và hiệu quả bôi trơn nên việc nghiên cứu để phân tán chúng tốt hơn là rất quan trọng. Nhiều phương pháp biến tính graphene đã được sử dụng để ổn định và phân tán graphene trong dầu như: alkyl hoá đưa mạch alkyl ưa dầu vào cấu trúc để tăng độ phân tán của graphene [2], chế tạo quả cầu nhân graphene giống như các viên bi siêu nhỏ có khả năng thay đổi hướng trong suốt quá trình trượt, sẽ có tác dụng ngăn cản hai bề mặt tiếp xúc khỏi bị “khóa” lại với nhau khi trượt trên nhau [3]...

Các chất lỏng ion (ILs - ionic liquids) là các hợp chất dạng ion có nhiệt độ nóng chảy nhỏ hơn 100°C. Do có nhiều đặc tính như: bền nhiệt, không bay hơi, dẫn nhiệt tốt, làm giảm đáng kể lực ma sát và sự mài mòn nên chúng đã được nghiên cứu sử dụng làm dầu bôi trơn và phụ gia cho dầu bôi trơn [4]. Gần đây, José Sanes và CS đã phát hiện ra tác dụng hiệp đồng khi sử dụng đồng thời ILs và graphene (nồng độ 0,005%) làm phụ gia bôi trơn, lực ma sát giảm 77% và sự mài mòn giảm 74% [5]. Gốc hydrocarbon dài của ILs giúp cho graphene phân tán ổn định trong chất bôi trơn kết hợp với tính chất ưu việt sẵn có của hai vật liệu sẽ tạo ra phụ gia hiệu quả giảm ma sát và mài mòn cao. Các kết quả này cho thấy ILs có tiềm năng sử dụng làm phụ gia bôi trơn, đặc biệt gần đây khi nhiều ILs giá thành thấp được chế tạo thì ứng dụng của chúng càng phong phú.

Việc nghiên cứu để tạo ra phụ gia bôi trơn hiệu quả hơn, tương hợp tốt hơn và giảm liều lượng dùng là cần thiết. Việc sử dụng phối hợp các phụ gia sẽ tạo ra hiệu ứng hiệp đồng tăng hiệu quả và loại trừ những hạn chế khi dùng riêng từng loại. Những kết quả phân tích ở trên kết hợp với tìm hiểu đặc điểm cấu trúc và tính chất của hai loại vật liệu: chất lỏng ion và graphene biến tính đã gợi ý chúng tôi lựa chọn hướng nghiên cứu kết hợp đồng thời cả hai vật liệu này để làm phụ gia bôi trơn cho dung dịch khoan. Tuy nhiên, một hạn chế của việc sử dụng các chất lỏng ion là giá thành của chúng khá cao, trong nghiên cứu này chúng

tôi chế tạo ra chất lỏng ion mới có giá hợp lý từ dầu dừa.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Graphite được mua từ hãng Sigma Aldrich, H₂SO₄ (98%), KMnO₄ (loại tinh thể 99%), HCl(36-38%), Etanol(99,7%), Acetone, NH₄OH (25%), triethyl amine (99%) có xuất xứ Trung Quốc, dầu dừa mua của công ty Cổ Phần Dầu Dừa Việt Nam.

2.2. Quy trình thực nghiệm

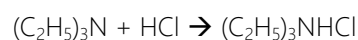
2.2.1. Tách acid béo từ dầu dừa

Cho 15 g dầu dừa vào bình nón cỡ 100 ml. Thêm vào đó 25 ml ancol etylic. Lắp sinh hàn không khí và đun cách thủy đến khi hỗn hợp tan đều. Thêm vào đó 10 ml dung dịch KOH 25% trong etanol và đun sôi trên nồi cách thủy 60 phút nữa cho đến khi được dung dịch đồng nhất và trong suốt.

Thêm 75 ml nước cất vào hỗn hợp sau phản ứng ở 25°C để yên trong 5 phút. Chiết lấy phần dung dịch chứa xà phòng. Nhỏ từ từ dung dịch HCl 4N vào dung dịch xà phòng vừa chiết được đến khi PH=1 khuấy trong vòng 30 phút. Thêm 30ml n-hexan vào để hòa tan acid béo sau đó rửa qua nước cho tới khi PH=7 (có thử giấy quỳ), cho hỗn hợp vào bình chiết lấy phần acid béo. Cho bay hơi n-hexane để thu lấy acid béo.

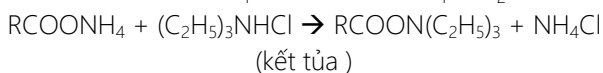
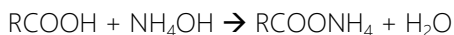
2.2.2. Tổng hợp chất lỏng ion từ acid béo

Cho 45ml triethyl amine vào bình thủy tinh, lắp sinh hàn hồi lưu. Nhỏ từ từ 37ml HCl 20% trong vòng 4 tiếng, khuấy đều hỗn hợp. Sau khi nhỏ xong, khuấy và gia nhiệt hỗn hợp ở nhiệt độ 110°C trong 4 ngày. Sản phẩm thu được gần như rắn ở nhiệt độ phòng, màu vàng nhạt.



Trộn lẫn 0.06 mol acid béo với 0.06 mol NH₄OH để thu lấy RCOONH₄. Hòa tan RCOONH₄ và 0.06 mol (C₂H₅)₃NHCl riêng biệt trong acetone. Sau đó trộn từ từ 2 dung dịch vào với nhau (tỷ lệ mol RCOONH₄:IL là 1:1). Khuấy hỗn hợp RCOONH₄, IL và acetone tại nhiệt độ phòng trong 36 giờ, quan sát thấy kết tủa NH₄Cl. Lọc kết tủa bằng phương pháp lọc và sấy khô loại bỏ acetone thu được muối NH₄Cl. Dung dịch thu được

đem gia nhiệt ở 60°C để bay hơi hoàn toàn acetone. Dung dịch còn lại là chất lỏng ion $N(C_2H_5)_3RCOO$ có độ nhớt khá lớn.



2.2.3 Tổng hợp graphene oxide (GO).

Được thực hiện theo phương pháp mô tả trong tài liệu [8], cụ thể như sau:

Cho 3 g bột graphit vào 42 ml dung dịch H_2SO_4 98% trong một cốc 1000 ml được ngâm sẵn trong chậu đá muối lạnh (0°C), khuấy liên tục trong 30 phút với tốc độ khuấy 350 vòng/phút. Thêm từ từ 0,45 g $KMnO_4$ vào hỗn hợp đang được khuấy trên. Tốc độ cho $KMnO_4$ phải đảm bảo sao cho hỗn hợp không vượt quá 0 ± 5 °C. Thêm 9 g $KMnO_4$ vào hỗn hợp đang được khuấy trên, tốc độ cho $KMnO_4$ phải đảm bảo sao cho nhiệt độ hỗn hợp không vượt quá 35 ± 3 °C. Khuấy tiếp trong 30 phút. 120 mL nước cất được thêm vào hỗn hợp rất từ từ để tránh hiện tượng quá nhiệt cục bộ, nhiệt độ của hệ được giữ ở 90 °C, tiếp tục khuấy trong 30 phút. Thêm tiếp 80 mL H_2O để dừng phản ứng, nhiệt độ ~ 50 °C, khuấy tiếp 20 phút. Thêm 10,5 mL dung dịch H_2O_2 30% vào hỗn hợp, khuấy khoảng 20 phút. Sản phẩm được lọc rửa với dung dịch HCl 0,1 M sau đó rửa nhiều lần với nước cất và ly tâm đến pH = 7, sấy khô ở nhiệt độ 60 °C trong chân không thu được graphene oxide. Hỗn hợp đã sấy khô được nghiền mịn bằng cối đá mã não và bảo quản trong bình kín. Thêm tiếp 80 mL H_2O để dừng phản ứng, nhiệt độ ~ 50 °C, khuấy tiếp 20 phút. 10,5 mL dung dịch H_2O_2 30% được cho vào hỗn hợp, khuấy khoảng 20 phút. Sản phẩm được lọc rửa với dung dịch HCl 0,1 M, sau đó rửa nhiều lần với nước cất và ly tâm đến pH = 7, sấy khô ở nhiệt độ 60 °C trong chân không, thu được graphene oxide. Hỗn hợp sấy khô được nghiền mịn bằng cối đá mã não và bảo quản trong bình kín.

2.2.4 Tổng hợp graphene oxit khử (rGO)

Thêm 0.27g ethylen glycol nguyên chất và huyền phù GO. Bật bộ phận khuấy trộn của thiết bị phản ứng và đặt ở chế độ 100 vòng/ phút. Trong thời gian chờ đợi, tiến hành lắp hệ thống sinh hàn và thiết bị phản ứng pha lỏng. Đặt chế độ nhiệt 120 độ C cho bình phản ứng, bật bộ gia nhiệt. Tiến hành phản ứng pha lỏng. Lọc rửa chất rắn bằng nước cất 3 lần. sấy sản phẩm trong môi trường chân không, ở 100 °C trong 3h. Thu hồi sản phẩm rGO và kiểm tra chất lượng.

2.2.4 Đặc trưng sản phẩm

Phổ hồng ngoại thực hiện bằng phương pháp ép viên KBr trên máy FTIR 4600 JASCO, phổ cộng hưởng từ hạt nhân 1H NMR được đo trên Bruker AM0 FT-NMR Spectrometer (at 500 MHz) trong $CDCl_3$, phổ X-ray được đo bằng máy D8 ADVANCE BRUKER.

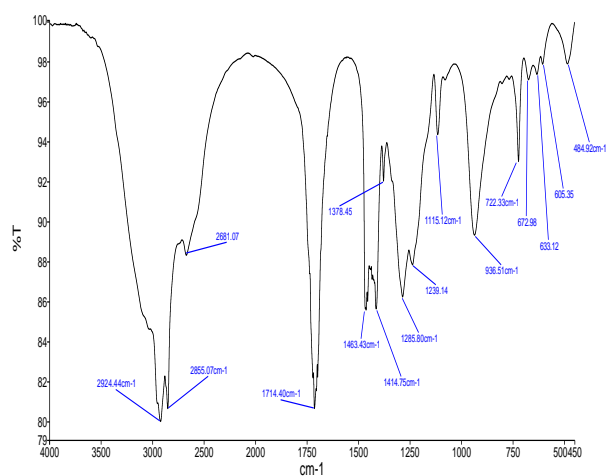
2.2.5. Đánh giá khả năng giảm moment ma sát cho dầu bôi trơn dùng cho dung dịch khoan

Các phụ gia được pha vào dầu gốc của hãng Total (là dầu gốc hiện đang sử dụng làm chất bôi trơn cho dung dịch khoan của Liên doanh dầu khí Việt Nga) trong khoảng hàm lượng nghiên cứu, sau đó dầu thu được sẽ pha vào dung dịch khoan gốc nước VSP/ PK-650 và đo các chỉ tiêu theo tiêu chuẩn GOST P56946-2016 (tương đương với ISO 13500:2008) của Liên doanh dầu khí Việt Nga.

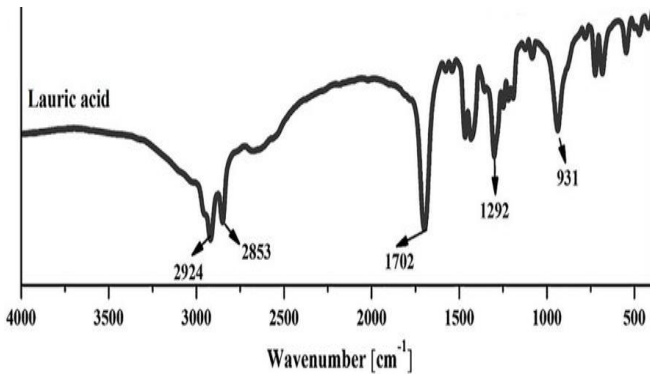
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả đặc trưng sản phẩm

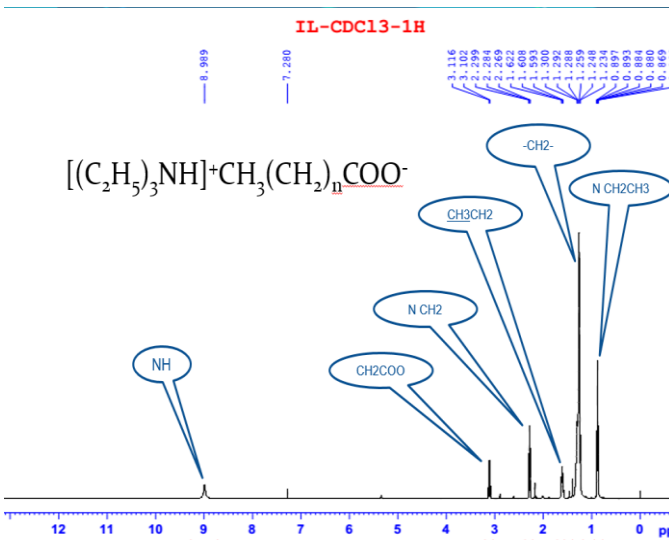
Dầu dừa chứa chủ yếu các triglyceride của một số acid béo, trong đó acid lauric chiếm tỷ lệ cao nhất là 47,5%, còn lại gồm một số acid bão hoà như: acid myristic, palmitic, caprylic, caproic và lượng rất nhỏ acid không bão hoà như linoleic và oleic. Sau khi thực hiện các bước xà phòng hoá tạo muối rồi acid hoá để thu lấy các acid béo, sản phẩm được đo phổ IR. Các đỉnh ở 2924 cm^{-1} và 2855 cm^{-1} là các dao động của các nhóm $-CH_2$ và $-CH_3$. Đỉnh ở 723 cm^{-1} đặc trưng cho các liên kết C-H và ở 931 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm $-OH$.



Hình 1 Phổ hồng ngoại của acid béo từ dầu dừa.



Hình 2 Phổ hồng ngoại của acid lauric.



Hình 3 Phổ ¹H-NMR của chất lỏng ion
[N(C₂H₅)₃H][ROO]

Ngoài ra, cực đại ở 1702 cm⁻¹ được gán cho nhóm chức của nhóm carbonyl (C=O) và ở 1292 cm⁻¹ là do nhóm C-O. Phổ FI-IR của acid béo tạo thành khá phù hợp với của acid lauric [9]. Kết quả này xác nhận sự tạo thành các acid béo.

Kết quả phổ ¹H-NMR của chất lỏng ion được trình bày trong hình 3 xuất hiện các tín hiệu cộng hưởng phù hợp với cấu trúc dự kiến, proton ở nhóm NH có độ chuyển dịch hoá học là 8,989 ppm, các proton CH₃COO có độ chuyển dịch hóa học trong vùng 3,102 - 3,116 ppm; độ chuyển dịch hoá học của các proton NCH₂ ở vùng δ=2,269-2,299 của CH₃ trong gốc acid béo là 2,69-2,99 của các nhóm CH₂ là 2,134-2,622 ppm, của các proton trong nhóm NCH₂CH₃ là 0,866-0,893 ppm. Kết quả này xác nhận sự tạo thành của chất lỏng ion từ triethyl amine và acid béo.

Kết quả đo phổ FT-IR và X-ray của graphene xác nhận sự tạo thành của graphene.

3.2. Đánh giá các chỉ tiêu của dầu gốc sau khi pha Graphene với chất lỏng ion

Để đánh giá hiệu quả của phụ gia, năm mẫu thí nghiệm từ M1',M2',M3',M4' và M5 là dầu gốc của Total được pha thêm phụ gia khác nhau chế tạo được, mẫu M6 là mẫu gốc không có phụ gia làm đối chứng. Các mẫu được đánh giá 9 chỉ tiêu theo tiêu chuẩn của Liên doanh dầu khí Việt Nga. Kết quả đo cho thấy, các mẫu dầu bôi trơn có pha phụ gia đều đạt các chỉ tiêu theo qui định. Như vậy việc cho thêm phụ gia không ảnh hưởng đến các chỉ tiêu của dầu bôi trơn khi pha vào dung dịch khoan. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Các mẫu: M1',M2',M3' là dầu gốc pha thêm 1,3,5% IL (đã hoà tan 0,1% graphene). Khả năng làm giảm ma sát tăng từ 70% lên 78% ở nhiệt độ 25°C và từ 66% đến 72% ở 130°C khi tăng hàm lượng phụ gia từ 1% đến 3%. Tuy nhiên, khi tăng hơn nữa nồng độ phụ gia lên 5% thì khả năng giảm ma sát lại tăng ít, từ 78% lên 80% ở nhiệt độ 25°C và từ 72% đến 75% ở 130°C. Vì vậy để tiết kiệm nên sử dụng 3% IL (đã hoà tan 0,1% graphene) trong dầu bôi trơn là hợp lý.

M4' sử dụng IL tổng hợp được từ dầu dừa, mẫu này có khả năng làm tăng độ giảm ma sát lên 730% 25°C và 67% ở 130°C cao hơn các mẫu sử dụng chất lỏng ion aliquat. Điều này là do dầu bôi trơn có nguồn gốc từ dầu thực vật nên khi dùng chất lỏng ion tổng hợp được từ dầu thực vật thì IL có khả năng tương hợp với dầu bôi trơn tốt hơn dẫn đến graphen phân tán tốt hơn. Như vậy IL tổng hợp được có giá thành thấp hơn rất nhiều so với aliquat nhưng hiệu quả lại cao hơn

Để đánh giá tác dụng đồng thời của IL và graphene, mẫu M4' là dầu gốc với IL và M5 là dầu gốc với graphene cũng được đo các chỉ tiêu. So sánh với kết quả của aliquat thì hiệu quả giảm ma sát của IL tổng hợp từ dầu thực vật (73% và 67%) tốt hơn của chất lỏng ion aliquat (68% và 63%). Kết quả mẫu M5 cho thấy graphene cũng có hiệu quả giảm ma sát khá cao. Tuy nhiên khi dùng riêng lẻ IL hoặc graphene thì hiệu quả giảm ma sát của các phụ gia thấp hơn so với dùng kết hợp IL và graphene. Chất lỏng ion được xem là có tác dụng ngăn chặn phản ứng oxi hoá [6] trong khi graphene làm tăng khả năng chịu tải của chất bôi trơn, mặt khác, chất lỏng ion giúp cho graphene phân tán tốt hơn trong hệ chất bôi trơn nên sự kết hợp cả hai tạo ra hiệu ứng hợp đồng khi sử dụng đồng thời cả hai.

Bảng 1: Kết quả đo các chỉ số của dầu gốc chứa các phụ gia (M1': 0,001% graphene và 1% IL, M2': 0,003% graphene và 3% IL, M3': 0,005% graphene và 5% IL, M4': 3% IL, M5: 0,003 graphene, M6: dầu gốc đối

chúng.

STT	Thông số kỹ thuật	Đơn vị	VSP/ PK- 650						
			Yêu cầu	KẾT QUẢ					
				M1'	M2'	M3'	M4'	M5	M6
1	Nhận dạng	-	Dạng lỏng, linh động	Dạng lỏng, linh động	Dạng lỏng, linh động	Dạng lỏng, linh động	Dạng lỏng, linh động	Dạng lỏng, linh động	Dạng lỏng, linh động
2	pH của sản phẩm	-	6 – 8	6 – 8	6 – 8	6 – 8	6 – 8	6 – 8	6 – 8
3	Độ tăng trọng lượng của mẫu cao su, bị ảnh hưởng bởi chất bôi trơn có trong dung dịch khoan trong điều kiện nung quay ở nhiệt độ 130°C trong thời gian 24 giờ, không lớn hơn	% TL	2,5	<1.2	<1.2	<1.0	<1.0	<1.5	<1.5
4	Độ trương nở thể tích của mẫu cao su, bị ảnh hưởng bởi chất bôi trơn có trong dung dịch khoan trong điều kiện	% TT	1	< 0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.6
5	Khả năng làm giảm moment ma sát của DDXL (1% chất bôi trơn) Ở nhiệt độ 25°C, không nhỏ hơn Ở nhiệt độ 130°C trong 16 h, không nhỏ hơn	% %	60.0 50.0	70 66	79 72	80 73	73 67	72 70	50 40
6	Giới hạn thay đổi các thông số: trước và sau khi xử lý 20 ml hóa phẩm bôi trơn trong 1 lít dung dịch nền ở nhiệt độ 25°C và 130 oC/ 16 hr Độ nhớt phểu (phểu USA), không lớn hơn Gel ₁₀ của dung dịch xử lý, không lớn hơn	giây lb/10 Oft ²	± 5 ± 5	+1 +1	+2 +1	+1 +2	+1 +2	+1 +2	+1 +2
7	Thể tích lớp không tan của dung dịch nhũ (5% (thể tích) chất bôi trơn trong NKT) nổi bên trên ở nhiệt độ 25°C, không lớn hơn	ml	5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
8	Khả năng sinh bọt của dung dịch (10ml chất bôi trơn trong 190 ml NKT) ở nhiệt độ 25°C, không lớn hơn	% TT	5	5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
9	Phần còn lại trên sàng 125x125 µm, không lớn hơn	g	10	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

Kết luận

Chất lỏng ion tổng hợp được từ nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước là dầu dừa có giá thành hợp lý để dùng làm phụ gia cho dầu bôi trơn. rGO được tổng hợp thành công từ graphite và được đặc trưng bởi các phổ IR, X-ray. Kết quả đo cho thấy cả graphene và IL tổng hợp từ dầu dừa đều có tác dụng giảm ma sát khi dùng làm phụ gia cho chất bôi trơn. Việc sử dụng đồng thời cả IL và graphene cho hiệu quả giảm ma sát cao hơn khi dùng riêng rẽ IL hay graphene. Như vậy, có thể sử dụng đồng thời IL và graphene để làm phụ gia giảm ma sát cho chất bôi trơn dùng cho dụng cụ khoan. Kết quả nghiên cứu chỉ ra một hướng nghiên cứu mới sử dụng IL mới có giá thành hợp lý từ nguồn nguyên liệu tự nhiên sẵn có ở Việt Nam và graphene để làm phụ gia cho chất bôi trơn.

Tài liệu tham khảo

1. D. Berman, A. Erdemir. and A. V. Sumant, *Materials Today* 17 (2014), 31-42.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.12.003>
2. S. Choudhary, H. P. Mungse. and O. P. Khatri, *J. Mater. Chem.* 39(2012), 22-28. [https://doi: 10.1039/c2jm34741e](https://doi:10.1039/c2jm34741e)
3. J. Luo, H. D. Jang, T. Sun, L. Xiao, Z. He, A. P. Katsoulidis, M. G. Kanatzidis, J. M. Gibson, and J. Huang, *ACS Nano* 5 (2011), 8943-8949.
<https://doi.org/10.1021/nn203115u>
4. Y. Zhou and J. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017), 3209 –3222 <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12489>
5. J. Sanes, M.D Avilés, N. Saurín, T. Espinosa, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez, *Tribology International* 116 (2017) 371–382. <https://doi.org/10.3390/nano10030535>
6. O. Wenzel, M. Schwotzer, E. Müller, V.S.K. Chakravadhanula, T. Scherer, A. Gerdes. *Mater Charact* 133 (2017), 133-137.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.09.035>