

黑磷-氧化石墨烯复合油基润滑添加剂的 摩擦学性能研究

王 伟, 董少文, 宫鹏辉, 高丹青, 高 原, 王快社

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 钛合金广泛应用于航空航天、海事、军事等领域, 但其较差的摩擦学特性限制了它在精密零部件中的应用。因此, 研究适用于钛合金高精密成形加工过程中的润滑添加剂是实现钛合金高效加工的关键。采用相转移法制备了氧化石墨烯和黑磷纳米片复合油基润滑添加剂, 通过扫描电子显微镜、拉曼光谱仪和 X 射线衍射仪等对复合添加剂的形态、组成和物相结构进行了表征, 利用 UMT-5 多功能摩擦磨损试验机评价了黑磷-氧化石墨烯纳米片作为液体石蜡基润滑添加剂在钛合金表面的摩擦学性能。实验结果表明, 黑磷纳米片与氧化石墨烯的质量比为 1:4 的复合润滑剂表现出最佳的综合摩擦学性能, 综合测试分析证实, 黑磷-氧化石墨烯复合油基润滑添加剂的优异摩擦学性能归因于吸附与摩擦化学反应的协同作用。该发现对开发用于钛合金制造和加工的新型润滑剂具有指导意义。

关键词: 氧化石墨烯; 黑磷; 润滑添加剂; 油基润滑添加剂; 摩擦

中图分类号: TB332; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)09-0759-10

引用格式: 王伟, 董少文, 宫鹏辉, 等. 黑磷-氧化石墨烯复合油基润滑添加剂的摩擦学性能研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(9): 759-768.

WANG W, DONG S W, GONG P H, *et al.* Tribological Properties of Black Phosphorus-Graphene Oxide Composite Oil-Based Lubrication Additives[J]. Materials China, 2023, 42(9): 759-768.

Tribological Properties of Black Phosphorus-Graphene Oxide Composite Oil-Based Lubrication Additives

WANG Wei, DONG Shaowen, GONG Penghui, GAO Danqing, GAO yuan, WANG Kuaishe

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Titanium alloys are widely used in aerospace, maritime, military and other fields, but their poor tribological properties limit their application in precision parts. Therefore, the study of lubricants suitable for the high precision forming process of titanium alloys is the key to achieve efficient machining of titanium alloys. In this study, graphene oxide (GO) and black phosphorus (BP) nanosheets composite oil-based lubrication additives were prepared by phase transfer method. The morphology, composition and phase structure of the composite additives were characterized by scanning electron microscope, Raman spectrometer and X-ray diffractometer. The tribological properties of BP-GO nanosheets as liquid paraffin-based lubrication additives on titanium alloy surfaces were evaluated using a UMT-5 multifunctional friction and wear testing machine. The experimental results showed that the composite lubricant with a 1:4 mass ratio of BP nanosheets to GO exhibited the best tribological performance. Comprehensive test analysis confirmed that the excellent tribological properties of BP-GO composite lubrication additives were attributed to the synergistic effect of adsorption and tribological chemical reactions. This finding provides guidance for developing new lubricants for the fabrication and processing of titanium alloys.

Key words: graphene oxide; black phosphorus; lubrication additive; oil-based lubrication additive; friction

1 前 言

钛合金是近几十年发展起来的重要结构金属, 具有高强度、低密度、良好的耐腐蚀性能和优异的力学性能, 广泛应用于航空航天、船舶军工等领域^[1-4]。但是钛合金由于具有导热系数低、变形抗力大、高温化学活性低、

收稿日期: 2021-03-23 修回日期: 2021-06-22

基金项目: 山西省科技重大专项项目(20191102006)

第一作者: 王 伟, 男, 1985 年生, 教授, 博士生导师,

Email: gackmol@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202103028

弹性模量小等特性,导致它在加工过程中易产生加工硬化、黏着磨损等现象^[5-8]。此外,其独特的摩擦学特性使得传统塑性加工润滑液不能对它产生高效润滑^[9-12]。因此,发展具有优异性能的润滑新材料是实现钛合金高效加工的关键。

研究表明,具有独特的层间范德华力的二维材料通常用作润滑添加剂,并表现出优异的摩擦性能和润滑性能^[13-17]。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为二维碳纳米材料,因其特殊的层状结构已被广泛应用于摩擦学材料中^[18]。在摩擦过程中,石墨烯容易吸附在金属表面,避免了摩擦表面的直接接触。因此,GO 润滑添加剂在减少摩擦、显著提高润滑剂的抗负荷性和耐磨性方面具有重要作用^[19, 20]。近年来,一种新型二维材料——黑磷(black phosphorus, BP)由于其独特的二维层状结构和热力学稳定性,受到了国内外研究者的广泛关注^[21-23]。BP 纳米材料作为润滑介质添加剂在极压、抗磨性能等方面均表现出比石墨烯和 MoS₂ 更加优异的润滑性能,并且在超低浓度下(0.1 mg/L)依然能保持很好的润滑能力而备受关注^[24-29]。采用氢氧化钠改性的 BP 纳米片作为水基润滑的添加剂,可以有效减少摩擦并获得超润滑性^[30]。

二维材料如石墨烯和过渡金属二卤化物(transition-metal dichalcogenide, TMD)(例如 MoS₂, WS₂, MoSe₂ 和 WSe₂)等,由于其层间易剪切等特性在摩擦学领域引起了研究者的广泛关注^[31]。但是,它们在润滑领域的应用通常受到外部环境(如氧气和水)的限制。为了改善这些润滑材料的润滑性能,通常会对材料进行复合。纳米复合材料具有比单个纳米材料更好的润滑性能,可以将纳米复合材料作为润滑添加剂引入该研究领域^[32]。Shi 等研究了 CuO/还原氧化石墨烯纳米复合材料作为一种有效的油基润滑添加剂的边界和弹性流体动力润滑行为,结果表明,含质量分数 0.06%~0.18% 的 CuO/还原氧化石墨烯润滑油使菜籽油的摩擦系数和磨损率分别降低了 46.62% 和 77.05%^[33]。Xie 研究了 SiO₂/石墨烯复合材料作为镁合金轧制水基润滑添加剂的摩擦学性能,结果表明, SiO₂/石墨烯复合材料的润滑性能优于单一的 SiO₂ 或石墨烯^[34]。Liu 等研究了 GO 与 MoS₂ 之间的协同作用,结果发现,沉积的纳米复合膜的摩擦系数是不锈钢基底的 10%,与纯 MoS₂ 薄膜相比降低了 50%,并且沉积的纳米复合膜在恶劣环境条件下可以延长薄膜的使用寿命^[35]。以上理论和实验讨论表明,通过与其他材料复合可以改善单一润滑添加剂的摩擦学性能。具有优异润滑性能的 BP 纳米片在环境中可能会发生降解而导致润滑失效,因此需要采用复合纳米润滑的方法提高 BP 的润滑性能。现有文献还未发现有关 BP 与 GO 复合作为油基

纳米润滑添加剂的研究,故研究 BP-GO 作为润滑添加剂具有重要的意义。

本研究采用自组装法制备了 BP-GO 纳米复合材料,并进一步采用相转移法在液体石蜡中制备了该复合材料的油基添加剂。采用摩擦磨损试验机在 GCr15 球/TC4 圆盘摩擦副下研究了液体石蜡、BP、GO 和 BP-GO 润滑添加剂的润滑性能。最后,根据实验结果和分析,对复合润滑添加剂的润滑机理进行了探讨。

2 实验

2.1 实验材料

本研究的主要实验材料有购自于上海阿拉丁生化科技股份有限公司的红磷(red phosphorus, RP)(99.999%)、GO 分散液(2 mg/mL)、无水乙醇(AR)、油胺(80%~90%)、基础油(液体石蜡, liquid paraffin, LP)、石油醚(AR),以及购自于西安道生化工科技有限公司的去离子水。

2.2 油基润滑分散液的制备

2.2.1 BP 水基分散液的制备

以高纯 RP 为原料,采用高能球磨法制备 BP^[30]。球磨前使用无水乙醇将球磨罐清洗干净,将 1 g 高纯 RP 放入不锈钢球磨罐中,配置球料质量比为 120:1,球磨罐内装有直径为 10 和 5 mm 的不锈钢球(质量比为 2:1),设定球磨转速为 800 r/min,球磨时间为 70 h,球磨结束后在充满氩气的手套箱中取出 BP 粉末,并对它进行表征分析。以去离子水和球磨 70 h 后的 BP 为原料,采用液相剥离法在冰水浴中超声 8 h,超声后将分散液先以 3000 r/min 离心,将上清液取出后继续以 7000 r/min 离心得到沉淀,将沉淀进行干燥得到 BP 纳米片,将得到的 BP 纳米片加入去离子水中得到 140 mg/L 的分散液,超声 30 min 后,最终得到稳定的 BP 水基分散液。

2.2.2 GO 润滑油添加剂的制备

向 10 mL 的 GO 分散液中加入 10 mL 去离子水稀释、磁力搅拌 15 min,然后向悬浮液中缓慢加入 0.5 g 油胺并磁力搅拌,最后向上述溶液中加入 20 mL 液体石蜡。随着溶液搅拌相转移过程的自发进行,在液体石蜡和水溶液之间存在明显的相界面。静置一段时间后,用移液管取上层溶液得到 GO 润滑添加剂。

2.2.3 BP 润滑油添加剂的制备

向制备的 BP 水基分散液中加入 0.5 g 油胺并磁力搅拌,随后向上述溶液中加入 20 mL 的液体石蜡。根据相似相溶原理,水溶液中的 BP 纳米片会发生相转移,即从水溶液中转移到液体石蜡溶液中。静置一段时间后将上层溶液取出,即可得到 BP 润滑添加剂。

2.2.4 BP-GO 复合润滑油添加剂的制备

将制备好的等浓度 BP 油基分散液(140 mg/L)和 GO

油基分散液(稀释到 140 mg/L)分别按照质量比为 4:1、3:2、2:3 和 1:4 进行自组装,得到 BP-GO 复合润滑添加剂,分别记作 BP-GO(4:1)、BP-GO(3:2)、BP-GO(2:3)和 BP-GO(1:4)。

2.3 润滑添加剂的摩擦性能测试

实验采用 UMT-5 多功能摩擦磨损试验机,摩擦副的上试样为 GCr15 钢球(5.04 MPa, $\Phi 6$ mm),下试样为 TC4 钛合金圆盘(2.48 MPa, $\Phi 24 \times 7$ mm)。实验前,使用石油醚和无水乙醇分别将 GCr15 钢球和 TC4 钛合金圆盘超声清洗 10 min,然后进行干燥。摩擦性能测试在半径为 3.5 mm、转速为 150 r/min、载荷为 8~15 N 的条件下进行。用移液枪取 150 μ L 润滑油样品滴于 TC4 圆盘与 GCr15 球之间,然后进行 30 min 的摩擦磨损实验。分别测试液体石蜡、BP 润滑添加剂和 GO 润滑添加剂的摩擦学性能,并将它们与测得的 BP-GO 复合润滑添加剂的摩擦学性能进行对比。

2.4 材料的表征

采用 X 射线衍射仪(D8DADVANCEA25, XRD)对 GO 以及球磨前后的 RP 和 BP 进行物相分析;采用拉曼光谱(Horiba Scientific LabRAM HR Evolution, Raman)对其结构进行进一步分析观察;采用扫描电子显微镜(NovaNanoSEM430, SEM)观察 GO 和 BP 粉末的尺寸和形貌;

采用透射电子显微镜(FEITecnaG2F20, TEM)观察 BP 纳米片的形貌和微观结构;通过红外光谱(Thermo Scientific Nicolet iS20, FTIR)确定 GO 润滑添加剂、BP 润滑添加剂以及 BP-GO 复合润滑添加剂的特征峰。摩擦磨损实验结束后,用无水乙醇对 GCr15 钢球和 TC4 钛合金圆盘表面残余的润滑液进行超声清洗,随后进行表征分析,采用 SEM 观察摩擦副在高倍数下的磨斑和磨痕区域,并采用能谱仪(FYFS-2002E, EDS)对摩擦副的表面元素进行分析,最后对摩擦副下试样进行拉曼分析。

3 结果与讨论

3.1 黑磷结构表征

图 1a 为 RP 和 BP 的 XRD 图谱,可以看出 RP 粉末在 30° 和 55° 处存在两个宽峰,表明 RP 为无定形结构。球磨 70 h 后,RP 的衍射峰消失,在 25° 、 35° 和 56° 处出现明显的衍射峰,这与标准正交晶型 BP 的衍射峰一致(JCPDS No. 74-1878),说明高能球磨 70 h 后 RP 转变为正交晶型 BP^[36]。

从图 1b 的拉曼光谱可以看出,BP 的拉曼峰比 RP 的尖得多,表明 BP 纳米颗粒的结晶度比 RP 纳米颗粒好。此外,球磨后 RP 中 348 cm^{-1} 附近的宽峰消失,取而代之在 BP 中出现了 357.6 cm^{-1} 的新峰。BP 中的 3 个尖峰

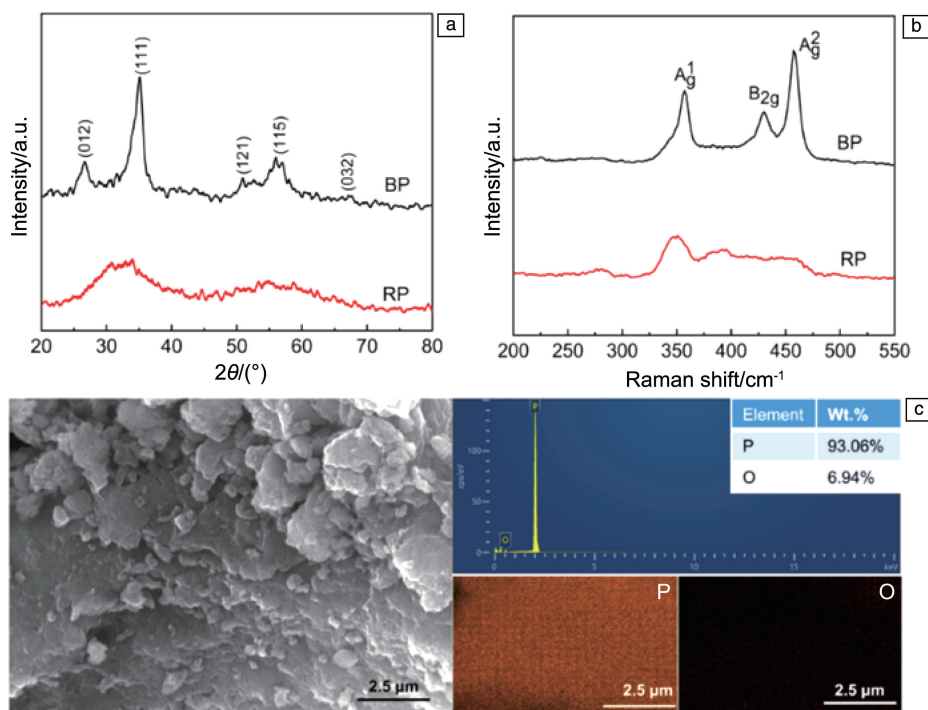


图1 红磷和球磨 70 h 后黑磷的 XRD 图谱 (a) 和拉曼光谱 (b), 黑磷的 SEM 照片和 EDS 分析 (c)

Fig. 1 XRD spectra (a) and Raman spectra (b) of red phosphorus and black phosphorus after 70 h of ball milling, SEM image and EDS analysis of black phosphorus (c)

可归因于 357.6 cm^{-1} 处的平面外声子模式(A_g^1), 以及 431.1 和 459.3 cm^{-1} 处的两个平面内声子模式(B_{2g} 和 A_g^2), 拉曼峰的差异也证明了 RP 转变为 BP。图 1c 为 BP 的 SEM 照片, 可以看出制备的 BP 粉末由尺寸在 $150\text{ nm} \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 范围的微粒组成。由 EDS 分析可知, P 元素和 O 元素的含量分别为 93.06% 和 6.94% (质量分数, 下同), 表明制备的 BP 粉末纯度较高。

通过 TEM 表征液相剥离法制备的 BP 纳米片的形貌和结晶质量, 如图 2 所示。由图 2a 可知, BP 纳米片的

宽度约为 $150 \sim 1000\text{ nm}$ 。从图 2b 可以看出, BP 纳米片具有清晰的晶格条纹, 说明 BP 纳米片的结晶程度较好。图 2c 的选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图谱也证明了所获得的纳米片是斜方晶系。BP 纳米片在水中具有良好的分散性, 经过适当的超声处理后, 其直径分布在 $20 \sim 800\text{ nm}$ 的范围且集中在 300 nm 左右(图 3a)。BP 分散液的 Zeta 电位为 -31.6 mV (图 3b), 表明该分散液具有良好的分散性。

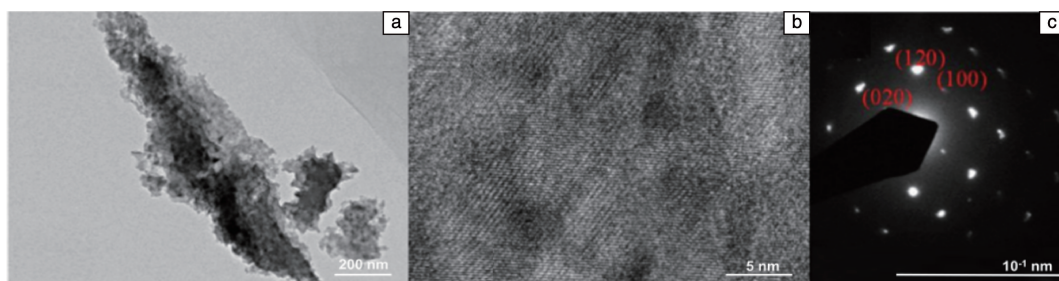


图 2 黑磷纳米片的 TEM 照片 (a), 高分辨率 TEM 照片 (b) 和选区电子衍射图谱 (c)

Fig. 2 TEM image (a), high resolution TEM image (b) and SAED pattern (c) of black phosphorus nanosheets

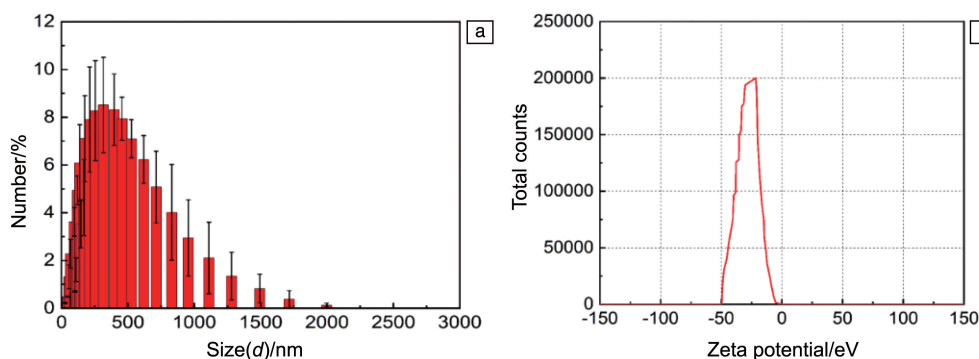


图 3 黑磷纳米片的尺寸分布 (a), 分散在水中的黑碳纳米片的 Zeta 电位 (b)

Fig. 3 Size distribution of black phosphorus nanosheets (a), Zeta potential of black phosphorus nanosheets dispersed in water (b)

3.2 初始 GO 的结构表征

图 4a 为初始 GO 的 SEM 照片, 从中可以看出 GO 具有褶皱的柔性膜结构。这种褶皱结构产生的原因是 GO 内部区域包含羟基和环氧基, 边缘区域包含羧基, 这些含氧基团通过氢键或极性吸附相互吸引, 从而导致 GO 折叠。GO 的 XRD 图谱如图 4b 所示, 可以看出强衍射峰出现在 11° 附近, 这是 GO 的特征峰。

3.3 BP 和 GO 的相转移机理分析

图 5 为 BP 纳米片的相转移原理示意图^[37, 38]。油胺作为一种典型的表面活性剂, 常用于制备疏水纳米材料。油胺上的氨基带正电, BP 纳米片带负电, 油胺与 BP 纳米片之间产生强烈的静电吸附作用, 可以使油胺吸附在 BP 纳米片表面。根据相似相溶原理, 油胺改性后的纳米

片可以轻易地从水溶液转移到液体石蜡中。

同理, 油胺上带正电的氨基与带负电的 GO 纳米片会产生静电吸附, 根据相似相溶原理, 羟基化的 GO 纳米片表面吸附油胺使得其表面具有较长的碳链, 水溶液中 GO 纳米片逐渐发生相转移, 从而进入到上层液体石蜡中。

图 6a 为 GO 润滑添加剂的红外光谱图。从 GO 水基润滑添加剂的红外吸收峰可以看出: 石墨烯在氧化后表面基团增多, 在 3463 cm^{-1} 处有一个比较宽的吸收峰—OH, 在 1630 cm^{-1} 处的吸收峰是石墨晶体 sp^2 结构, 该结构是 $\text{C}=\text{C}$ 的特征峰。GO 油基润滑添加剂在 3461 cm^{-1} 处的—OH 键与 GO 水基润滑添加剂的 3463 cm^{-1} 吸收带对应, 在 2926 cm^{-1} 处 C—H 的吸收带与油胺对

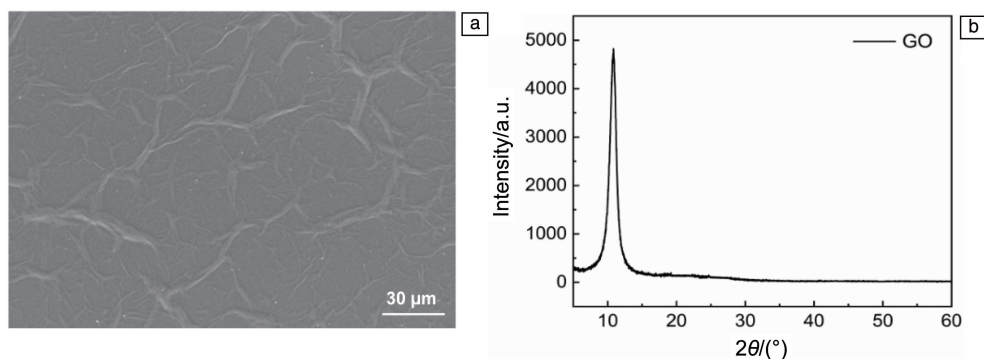


图4 氧化石墨烯的SEM照片(a)和XRD图谱(b)

Fig. 4 SEM image (a) and XRD spectrum (b) of GO

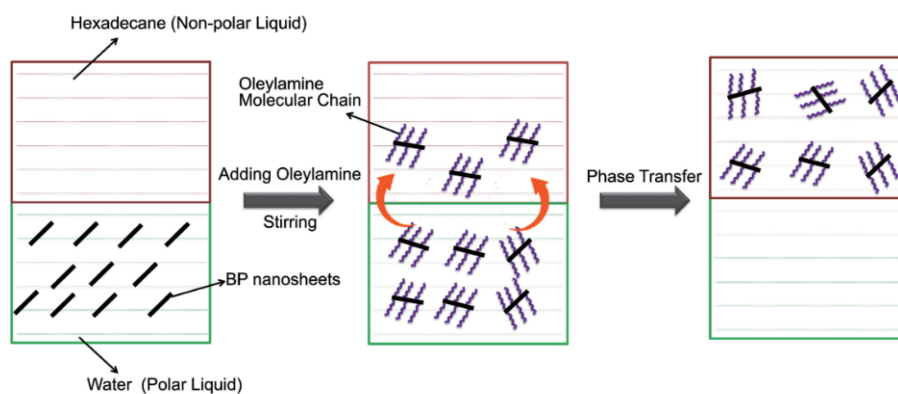


图5 黑磷纳米片相转移原理示意图

Fig. 5 Schematic diagram of phase transfer principle of black phosphorus nanosheets

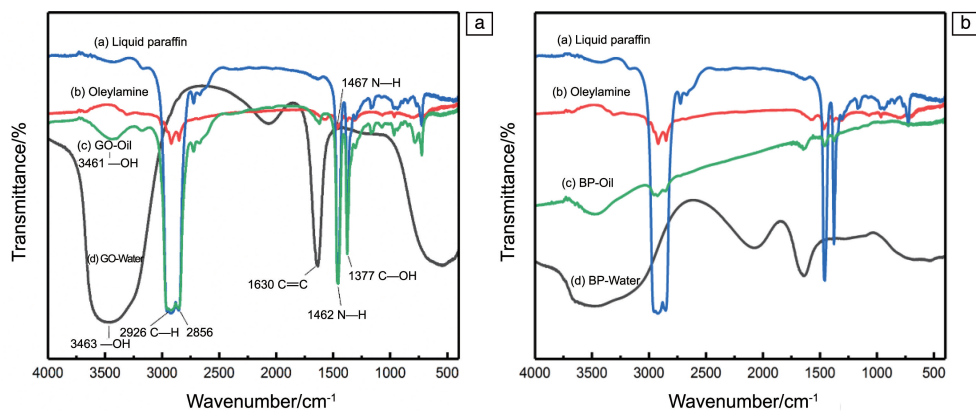


图6 氧化石墨烯纳米片(a)和黑磷纳米片(b)润滑添加剂的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectra of oxidized graphene nanosheets (a) and black phosphorus nanosheets (b) as lubrication additives

应, 在 1462 cm^{-1} 处与油胺的氨基(N—H)的 1467 cm^{-1} 相对应。相转移后 GO 油基润滑添加剂在 1630 cm^{-1} 处没有表现出较强的吸收峰, 在 1462 和 1377 cm^{-1} 处出现两个新的吸收峰, 说明 GO 油基润滑添加剂的—COOH 基团被离子化为—COO—基团, 这证实了相转移后的 GO 油基润滑添加剂是 GO 与油胺通过吸附结合的。而转移后液体石蜡的官能团结构没有变, 证明 GO 已成功转移

到液体石蜡中。图 6b 为 BP 纳米片润滑添加剂的红外光谱图, 可以很明显地看到转移后既有 BP 的官能团, 也有液体石蜡的官能团, 证明 BP 纳米片已经成功转移到液体石蜡中。

3.4 BP-GO 油基润滑添加剂的摩擦学性能分析

图 7 为 8 N 载荷下液体石蜡、BP、GO 和 BP-GO 液体石蜡分散液作为润滑添加剂时的摩擦系数 (coefficient of

friction, COF)。从图中可以看出, 液体石蜡的平均摩擦系数为 0.3376, GO 和 BP 的平均摩擦系数分别为 0.2541 和 0.2841, 均低于液体石蜡, 这表明 BP 和 GO 作为润滑油添加剂具有良好的润滑性能。此外, 当 BP 和 GO 的质量比为 1:4 时, BP-GO (1:4) 的摩擦系数达到最小值 0.1871, 低于纯 BP 和纯 GO 润滑添加剂。从图 7b 可以看出, 当 GO 润滑添加剂单独作用时, 其摩擦系数比较稳定。BP-GO (1:4) 润滑添加剂的摩擦系数在 10 min 左右达到最小值 0.11, 而后随着时间的增加开始增大。但

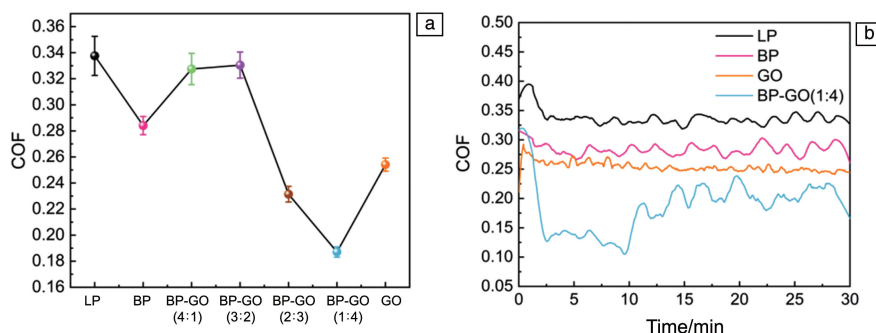


图 7 不同质量比的 BP-GO 的摩擦系数 (a) 和不同润滑添加剂的摩擦系数随时间的变化 (b) (8 N, 150 r/min)

Fig. 7 The coefficient of friction (COF) of BP-GO with different mass ratios (a) and the variation of COF with time of different lubrication additives (b) (8 N, 150 r/min)

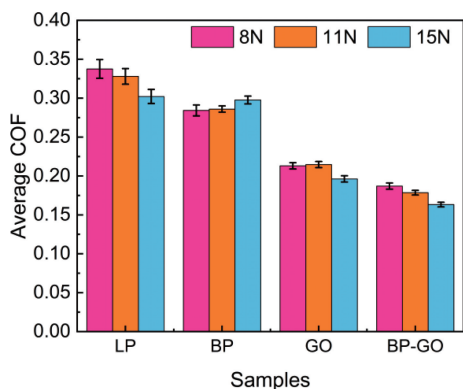


图 8 不同润滑添加剂在不同负荷下的平均摩擦系数

Fig. 8 Average COF of different lubrication additives under different loads

图 9 是 GCr15 球和 TC4 圆盘磨损痕迹的 SEM 照片。从球表面的磨损特性可以看出, 以 BP-GO (1:4) 为润滑添加剂润滑时 GCr15 球的磨损面积低于 BP 和 GO。以 BP、GO 和 BP-GO (1:4) 为润滑添加剂润滑时 TC4 圆盘的磨痕宽度分别为 740, 770 和 668 μm 。相比于以 GO 为润滑添加剂, 以 BP-GO (1:4) 为润滑添加剂润滑时 TC4 圆盘的磨痕宽度从 770 减少到 668 μm , 降低了 13.24%。此外, 以 BP 为润滑添加剂润滑时磨损表面的沟槽深度相对较深。而以 GO 为润滑添加剂润滑时, TC4 圆盘的磨损痕迹较浅, 但是磨痕宽度相比其他润滑添加剂来说是最宽的。以 BP-GO (1:4) 为润滑添加剂时, 其磨损痕迹相

是与纯 GO 或纯 BP 润滑添加剂相比, BP-GO (1:4) 的摩擦系数最低, 这说明 GO 和 BP 两者具有协同作用。

图 8 为不同负荷下几种润滑添加剂的平均摩擦系数, 可以看出在低负荷和高负荷下, BP、GO 和 BP-GO (1:4) 的平均摩擦系数均低于液体石蜡。此外, BP-GO (1:4) 复合润滑添加剂在不同负荷下均具有最低的平均摩擦系数。当负载为 15 N 时, BP-GO (1:4) 复合润滑添加剂的摩擦性能优于 BP 和 GO, 说明 BP-GO 润滑添加剂在高负荷下具有良好的发展前景。

较于以 BP 和 GO 为润滑添加剂来说是最浅的同时磨痕宽度也是最窄的, 说明两者复合后具有良好的抗磨性能。

为了探究摩擦副表面的化学成分, 对 BP-GO (1:4) 复合润滑添加剂进行摩擦副表面成分分析。GCr15 球上的摩擦层元素分布如图 10 所示。从该图可以看出, 摩擦表面的化学成分主要包括 V, C, Al, Fe 和 Ti 这 5 种元素。其中, C 元素主要来自 GO 纳米片, 均匀分布在摩擦表面; P 元素由于含量低, 很难检测到; Al, V 和 Ti 元素主要来自 TC4 圆盘; Fe 元素主要来自 GCr15 球。

图 11 是 TC4 圆盘的摩擦副表面的元素分布图。从图中可以看出, 摩擦表面化学成分主要包含 V, C, Al, Fe 和 Ti 元素。其中, Al, V 和 Ti 元素主要来自 TC4 盘; Fe 元素主要来自 GCr15 球。由于 TC4 的硬度低于 GCr15, 所以摩擦时 TC4 会产生比较大的磨损。TC4 盘检测出的 C 元素来自 GO 纳米片, GO 纳米片在摩擦过程中形成润滑膜, 吸附在 TC4 表面, 起到润滑保护的作用。

为了进一步研究 BP-GO (1:4) 作为润滑添加剂时的润滑机理, 对以 BP-GO (1:4) 为润滑添加剂润滑的 TC4 圆盘的磨损表面进行了拉曼光谱测试。结合图 12 的拉曼光谱特征峰可知, BP 单独作用时, 在 360, 430 和 460 cm^{-1} 处的特征峰证实了 BP 纳米片^[39]的存在; GO 单独作用时, 也检测到了 GO 的 D 峰和 G 峰; 当 BP 和 GO (1:4) 两者共同作用时, 通过拉曼光谱可以检测出两者

的成分, 同时从摩擦系数以及磨损情况看出, 两者具有协同作用, BP-GO(1:4)纳米复合材料在摩擦副下试样表

面形成连续的吸附膜, 能有效避免上下摩擦副之间的直接接触, 从而减小上下摩擦副的摩擦和磨损。

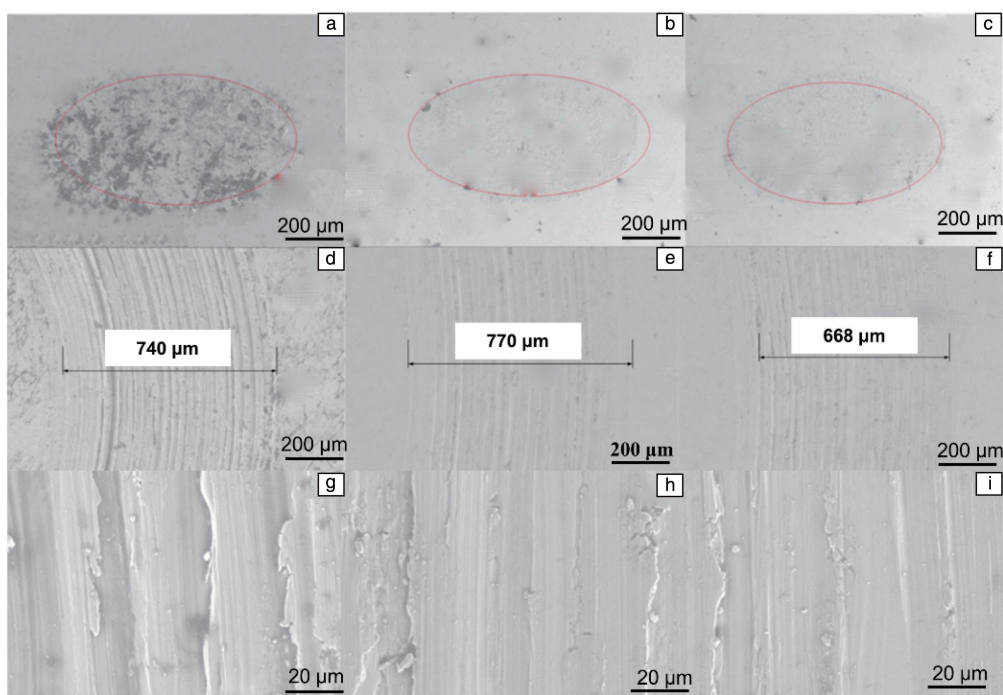


图9 以BP (a, d, g), GO (b, e, h), BP-GO(1:4) (c, f, i)为润滑添加剂润滑时 GCr15 球(a~c), TC4 圆盘(d~f)的磨损表面 SEM 照片和 TC4 圆盘磨损表面放大的 SEM 照片(g~i)

Fig. 9 SEM images of the GCr15 ball (a~c), TC4 disc (d~f) wear surface and enlarged SEM images of TC4 disc wear surface (g~i) lubricated with BP (a, d, g), GO (b, e, h), BP-GO (1:4) (c, f, i) as lubrication additives

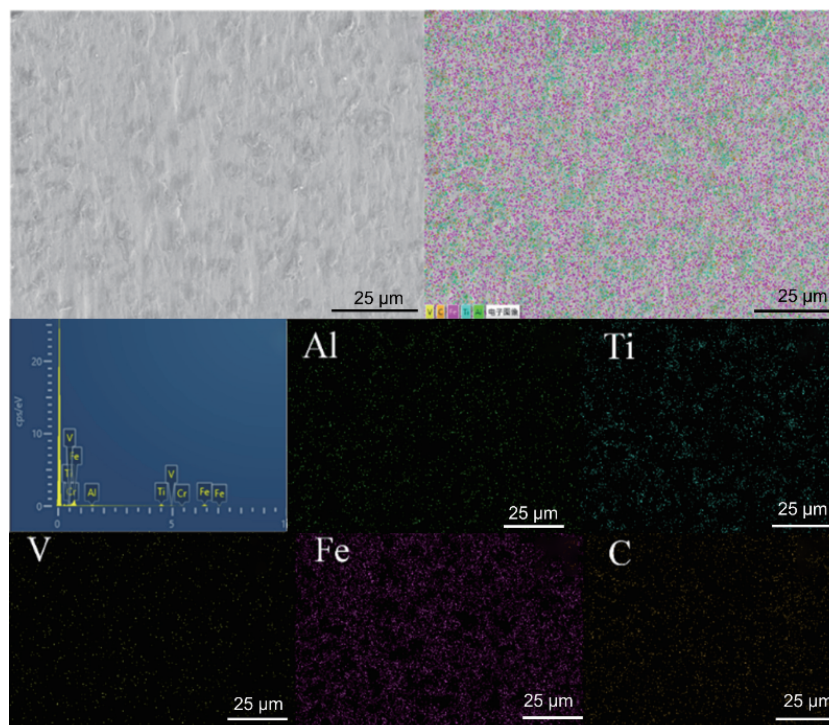


图10 以BP-GO(1:4)为润滑添加剂润滑时 GCr15 球磨损表面的 SEM 照片及元素分布

Fig. 10 SEM image and element distribution of the GCr15 ball wear surface lubricated with BP-GO as lubrication additive

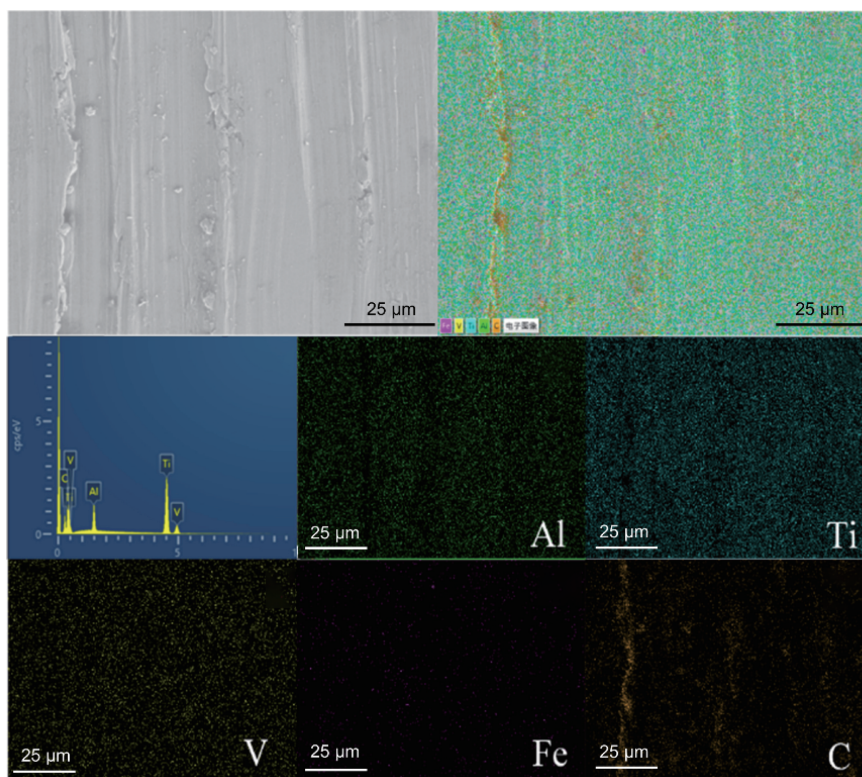


图 11 以 BP-GO(1:4) 为润滑添加剂润滑时 TC4 圆盘磨损表面的 SEM 照片及元素分布

Fig. 11 SEM image and element distribution of the TC4 disc wear surface lubricated with BP-GO as lubrication additive

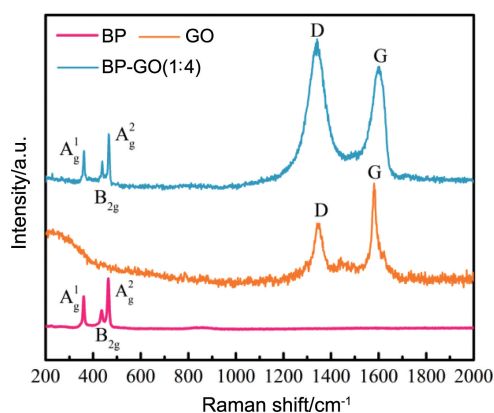


图 12 以不同润滑添加剂润滑时 TC4 圆盘磨损表面的拉曼光谱

Fig. 12 Raman spectra of the TC4 disc wear surface lubricated with different lubrication additives

3.5 BP-GO 润滑机理分析

根据经典润滑理论, 润滑状态可分为边界润滑、混合润滑和流体动力润滑。相应的润滑状态可以用方程中 λ 的近似值来计算, 其中 λ 是理论最小膜厚 h_{\min} 与润滑后球和圆盘表面粗糙度 R_q 的比值。用 Hamrock-Dowson 模型^[40] 计算 h_{\min} 和 R_q :

$$\lambda = \frac{h_{\min}}{R_q} \quad (1)$$

$$h_{\min} = 2.8R' \left(\frac{\eta\mu_e}{E'R'} \right)^{0.65} \left(\frac{W_y}{E'R'^2} \right)^{-0.21} \quad (2)$$

$$R_q = \sqrt{R_{\text{ball}}^2 + R_{\text{disc}}^2} \quad (3)$$

其中, W_y 和 μ_e 代表施加的载荷 (8 N) 和滑动速度 (52.5 mm/s), η 代表润滑油添加剂的粘度, E' 是有效弹性模量 (162 GPa), R' 是球的半径 (3.5 mm), R_{ball} 和 R_{disc} 为实验后球和圆盘的表面粗糙度。经计算, 以 BP-GO(1:4) 为润滑添加剂润滑时的 R_q 为 44.7 nm, h_{\min} 约为 6.95 nm, λ 为 0.16, 远小于 1。这表明摩擦过程中的润滑状态是边界润滑。边界润滑中的润滑膜会受到较高的剪切力, 故通常在边界润滑状态下会发生较大的摩擦。因此, 在基础油中添加二维纳米材料对改善金属在加工过程中的摩擦学性能尤为重要。

从摩擦系数和磨损表面分析结果来看, BP-GO 复合润滑添加剂的摩擦系数和磨损均低于纯 BP 和纯 GO 润滑添加剂, 说明二者在抗磨减摩方面具有协同作用。从 Raman 分析结果上看, 两者有效复合并且在摩擦表面形成了摩擦膜。上述分析表明, BP-GO 复合润滑添加剂已成功作用于液体石蜡中。在摩擦过程中, 由于上下摩擦副的剪切力, BP-GO 容易发生层间滑动, 有助于降低摩擦^[41, 42]。图 13 为 BP-GO 复合润滑添加剂的润滑机理示意图, 可以描述如下: BP-GO 纳米片进入摩擦表面, 在

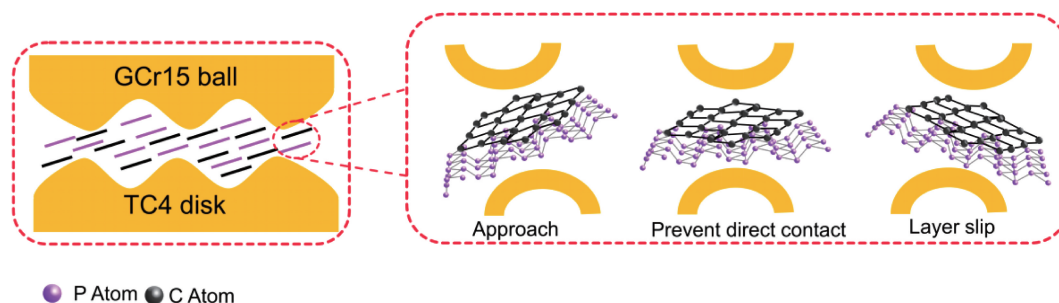


图13 BP-GO复合润滑添加剂润滑机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of lubrication mechanism of BP-GO composite lubrication additive

接触压力下产生了牵引和压缩的应力区。这些由应力区解离并断裂的BP-GO纳米片可以填充凹陷并平滑摩擦表面,并随着滑动距离的增加而形成摩擦膜。生成的摩擦膜可将两个配合的金属表面分开,从而避免摩擦副之间的直接接触并承受较大载荷。

4 结 论

本文研究了黑磷-氧化石墨烯(BP-GO)作为复合润滑添加剂以GCr15/TC4为摩擦副在液体石蜡中的摩擦学性能。主要结论如下:

(1) 采用相转移法成功制备了BP和GO在液体石蜡中的分散液。该方法简便高效,所制备的分散液具有良好的分散稳定性。

(2) 当BP和GO以质量比1:4混合时,BP-GO的摩擦学性能最佳,摩擦系数最小为0.1871。当载荷增加时,BP-GO仍具有比液体石蜡、纯BP以及纯GO润滑添加剂单独作用时更好的摩擦学性能,表明BP-GO润滑添加剂具有良好的润滑性和稳定性。

(3) BP-GO良好的润滑性是由于在摩擦表面上形成了摩擦膜,起到了协同润滑的作用。同时其二维结构在上下摩擦副之间提供了良好的剪切和滑动作用,从而提高了液体石蜡的摩擦学性能。

参考文献 References

- [1] CHATTERJEE S, PANDEY A K, MAHAPATRA S S, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 2020, 282: 116661.
- [2] 王伟,程鹏,屈怡坤,等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(4): 1464-1475.
WANG W, CHENG P, QU Y K, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(4): 1464-1475.
- [3] CHEN K. Materials & Design[J], 2017, 132: 178-187.
- [4] WENG F. Materials & Design[J], 2014, 58: 412-425.
- [5] GUPTA K, LAUBSCHER R F. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture[J], 2017, 231(14): 2543-2560.
- [6] VEIGA C, DEVIM J P, LOUREIRO A J R. Reviews on Advanced Materials Science[J], 2012, 32(2): 133-148.
- [7] OLIVEIRA J P, PANTON B, ZENG Z, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 105: 9-15.
- [8] CHATTERJEE S, MAHAPATRA S S, PANDEY A K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 9-12: 158916.
- [9] YANG Y, ZHANG C, DAI Y, *et al.* Tribology International[J], 2017, 109: 40-47.
- [10] CHENG J, YANG J, MA J, *et al.* Tribology Letters[J], 2012, 46(3): 233-241.
- [11] KARTAL M E. Experimental Mechanics[J], 2011, 51(3): 359-371.
- [12] SHARMA M D, SEHGAL R. Industrial Lubrication and Tribology[J], 2014, 66(2): 174-183.
- [13] ERDEMIR A, ERYILMAZ O. Friction[J], 2014, 2(2): 140-155.
- [14] ATACA C, SAHIN H, AKTURK E, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2011, 115(10): 3934-3941.
- [15] BERMAN D, ERDEMIR A, SUMANT A V. Carbon[J], 2013, 54: 454-459.
- [16] LIU D E, XIE G X, GUO D. Carbon[J], 2017, 115: 574-583.
- [17] GUO W L, YIN J, QIU H. Friction[J], 2014, 2(3): 209-225.
- [18] 谢红梅,蒋斌,戴甲洪,等. 材料工程[J], 2020, 48(3): 66-74.
XIE H M, JIANG B, DAI J H, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2020, 48(3): 66-74.
- [19] 孙星升. 石墨烯和碳纳米管对润滑剂摩擦性能影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
SUN X H. Effect of Graphene and Carbon Nanotubes on the Friction Properties of Lubricants[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [20] 张永康. 石墨烯的制备及其摩擦学性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
ZHANG Y K. Study on Preparation and Frictional Properties of Graphene[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [21] XING C, ZHANG J, JING J. Chemical Engineering Journal[J], 2019, 370: 120-135.
- [22] GONZALO A. Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 128(47): 14777-14782.
- [23] JIA J, JANG S K, LAI S, *et al.* ACS Nano[J], 2015, 9(9): 8729-

- 8736.
- [24] LV Y, WANG W, XIE G X, *et al.* Tribology Letters[J], 2018, 66(2): 61–70.
- [25] CHEN H, HUANG P, GUO D. The Journal of Physical Chemistry C[J], 2016, 120(51): 29491–29497.
- [26] WU S, HE F, XIE G X. Nano Letters[J], 2018, 18(9): 5618–5627.
- [27] TANG W, JIANG Z, WANG B. Friction[J], 2020, 11(15): 1528–1542.
- [28] WANG W, XIE G. Friction[J], 2018, 6(1): 116–142.
- [29] XU Y, YU J, DONG Y. Journal of Tribology[J], 2019, 141(7): 87–100.
- [30] WANG W, XIE G X. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 5(3): 120–146.
- [31] CHU T, ILATIKHAMENEH H, KLIMECK G, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(12): 8000–8007.
- [32] LUO T, WEI X, ZHAO H, *et al.* Ceramics International[J], 2014, 40(7): 10103–10109.
- [33] SHI Y J. Tribology International[J], 2014, 69: 39–45.
- [34] XIE H M. Applied Surface Science[J], 2019, 475: 847–856.
- [35] LIU Y F, CHEN X C, LI J J. Carbon[J], 2019, 6: 154–165.
- [36] ALDAVE S H, YOGEESEH M N, ZHU W, *et al.* 2D Materials[J], 2016, 3(1): 7–14.
- [37] WANG W, ZHANG G, XIE G X. Applied Surface Science[J], 2019, 498: 643–653.
- [38] HONG R, FENG B, REN Z Q, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2008, 144(2): 329–335.
- [39] RISSI E S, MCKIERNAN K A, MCKIEMAN K A, *et al.* Solid State Communications[J], 2012, 152(5): 390–394.
- [40] XIE H, JIANG B, HE J, *et al.* Tribology International[J], 2016, 93: 63–70.
- [41] GUO P, QI S, CHEN L. Advanced Materials Interfaces[J], 2019, 6(23): 174–190.
- [42] GONG K, WU X, ZHAO G, *et al.* Tribology International[J], 2017, 110: 1–7.

(编辑 吴 锐)