文章编号: 1672-1497(2014)06-0097-04

石墨烯油润滑添加剂的减摩抗磨性能

乔玉林[1,2], 崔庆生[1], 臧 艳[1], 张 庆[1]
(1. 装甲兵工程学院装备再制造国防科技重点实验室, 北京 100072;
2. 装甲兵工程学院机械产品再制造国家工程研究中心, 北京 100072)

摘 要: 采用多功能往复摩擦磨损试验机考察了石墨烯的减摩抗磨性能,通过三维形貌测量仪、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy,SEM)等手段,分析了磨损表面的形貌,初步探讨了石墨烯的润滑机理。结果表明: 在试验所选载荷、频率条件下,石墨烯较液体石蜡的减摩抗磨性能有明显改善,但试验条件不同,改善程度也不同; 液体石蜡和石墨烯的磨损机理均为磨粒磨损,试验条件可以改变液体石蜡和石墨烯的润滑状态,减轻其磨损程度,但不能改变其磨损机理。

关键词: 石墨烯; 润滑剂; 磨损机理; 摩擦磨损性能
中图分类号: TH117 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-1497.2014.06.019

Friction-reducing and Antiwear Behavior of Graphene Oil Lubricating Additives

QIAO Yu-lin[1,2], CUI Qing-sheng[1], ZANG Yan[1], ZHANG Qing[1]
(1. National Defense Key Laboratory for Remanufacturing Technology, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China;
2. National Engineering Research Center for Mechanical Product Remanufacturing, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: The friction-reducing and antiwear behavior of Graphene is studied by multi-functional reciprocating friction and wear tester, the morphology of wear surface is investigated by 3D surface profile tester and Scanning Electron Microscopy (SEM), and the lubricating mechanism is discussed. The results indicate that, under the test load and frequency, the friction-reducing and antiwear behavior of graphene improves obviously compared with paraffin oil while test conditions are different, improvement is different. Wear mechanism of both paraffin oil and graphene is of particles wear, the test conditions can change the lubricating properties of paraffin oil and graphene, reduce the wear degree, but cannot change the wear mechanism.

Key words: graphene; lubricant; wear mechanism; friction and wear behavior

石墨烯的特殊晶体结构使其具有优异的光学、电学和力学性质以及特殊的自润滑特性,其超薄的层状结构使其极易进入接触面,减少表面的直接接触,从而使其作为润滑油添加剂表现出良好的摩擦磨损性能[1-3]。目前,石墨烯的摩擦学性能研究已有少量报道,如: Varrla 等[4]发现,当石墨烯浓度为 0.025 mg/mL 时,其摩擦因数和磨痕直径分别比基础油降低了 80% 和 33%; Lin 等[5]发现,用硬脂酸和油酸改性的石墨烯表现出良好的摩擦学性能,磨痕也更加平滑整齐; 崔庆生等[6]发现,分散剂 γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(KH560)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)可以改善石墨烯在水中的稳定分散性能,而且能降低石墨烯水溶液的摩擦因数; 朱齐荣[7]利用原子力显微镜(Atomic Force Microscope,AFM)研究了不同层数石墨烯在真空中的纳米摩擦过程,发现相对于单层石墨烯,少层石墨烯在

收稿日期: 2014-07-02
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(5105397); 北京市自然科学基金资助项目(3122031)
作者简介: 乔玉林(1965-),男,研究员,博士。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

抗磨损涂层等领域具有很大的潜在应用价值。尽管对石墨烯的摩擦学性能已进行了上述一些研究，但对其减摩抗磨性能及其润滑机理等仍缺乏深入研究。对此，本文在多功能往复摩擦磨损试验机上考察石墨烯作为液体石蜡添加剂在不同载荷和频率下的摩擦学性能，用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy，SEM)和激光共焦显微镜分析其磨痕形貌，并初步探讨石墨烯在液体石蜡中的润滑机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

摩擦副上试样为 ϕ6 mm 的 GCr15 钢球，硬度为 770 HV。下试样为 20 mm×20 mm×2.5 mm 的 45 钢方块，硬度为 220～225 HV。基础油为液体石蜡(LP)。石墨烯粒径 0.5～2 μm，厚度 1.0～1.2 nm，纯度 98%(南京先丰石墨科技有限公司)。石墨烯在液体石蜡中的质量分数为 0.025%。试验材料预处理：按质量分数称取一定量的石墨烯和液体石蜡油，用 FJ300-S 数显高速分散均质机搅拌混合 5 min 后，放入超声波清洗器(300 W，40 Hz)中超声处理 30 min，获得分散均匀石墨烯油混合物。

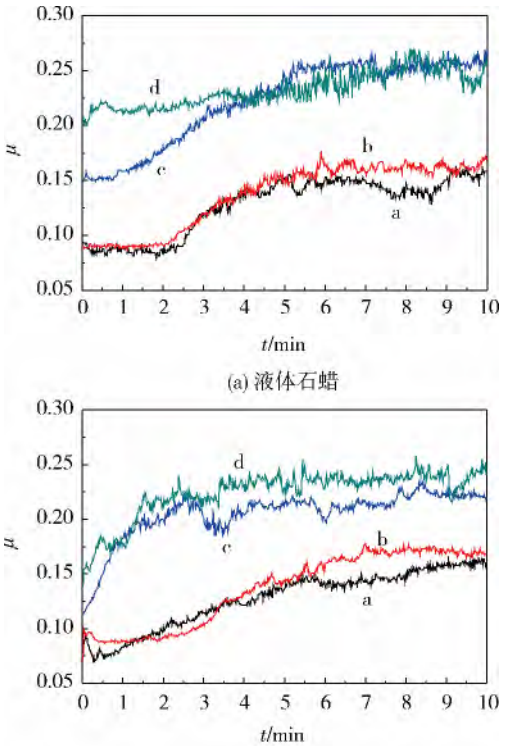
1.2 试验方法

减摩抗磨试验在 MFT-R4000 往复摩擦磨损试验仪上进行。试验基本参数：室温，大气环境，油润滑，摩擦行程为 10 mm，摩擦时间为 10 min，载荷分别为 5、10、15、25 N。试验频率分别为 1、2、3、5 Hz，摩擦因数由随机软件实时记录，平均摩擦因数由试验机自带软件自动计算得出。摩擦运动形式为往复运动，接触形式为球-面接触。磨痕的磨损体积采用日本 KEYENCE VK-9700K 型高精度数码显微镜测量，取 3 次测量的平均值。采用荷兰 PHILIPS 公司生产的 Quanta 200 型环境 SEM 对下摩擦副表面的磨痕形貌进行分析。采用 OLYMPUS 公司生产的 OLS4000 激光共焦显微镜观察磨痕的三维形貌。

2 石墨烯减摩抗磨性能

2.1 载荷对石墨烯的减摩抗磨性能影响

图1为摩擦频率1 Hz、不同载荷作用下，液体石蜡和石墨烯的摩擦因数随试验时间的变化曲线。可以看出：在试验范围内，液体石蜡和石墨烯的摩擦因数均随试验载荷的增加而增大；与液体石蜡相比，相同条件下石墨烯的摩擦因数均有所减小，其中在载荷为5、10 N时减小不明显，但在载荷为15、25 N时减小明显，如25 N时石墨烯的平均摩擦因数为0.205，液体石蜡的平均摩擦因数为0.233，减小了约12%。



a—5 N; b—10 N; c—15 N; d—25 N。

图1 不同载荷下液体石蜡和石墨烯摩擦因数随时间的变化曲线

表1给出了摩擦频率1 Hz、不同试验载荷时，2种润滑条件下45钢摩擦副表面体积磨损量。可以看出：在试验范围内，液体石蜡和石墨烯润滑下摩擦副的体积磨损量均随试验载荷增大呈增加趋势；在相同条件下，石墨烯比液体石蜡润滑时的体积磨损量要明显减小，如载荷为10 N时，石墨烯润滑时的体积磨损量比液体石蜡润滑时减小了约29.4%。

表1 2种润滑条件下试验载荷对摩擦副体积磨损量的影响

载荷/N	磨损体积/(10^5 μm^3)	
	液体石蜡	石墨烯
5	1.8	1.5
10	5.1	3.6
15	7.1	5.5
25	7.9	6.1

2.2 频率对石墨烯的减摩抗磨性能影响

图2为试验载荷15 N、不同试验频率下，液体

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

石蜡和石墨烯的摩擦因数随试验时间的变化曲线。可以看出: 液体石蜡和石墨烯的摩擦因数均随摩擦频率增加而呈减小趋势,这是因为在试验频率范围内,摩擦副间相对运动速度的增加有利于形成较厚的油膜,而油膜越厚,分布就越连续,因而摩擦因数就越小; 而在相同条件下与液体石蜡相比,试验频率对石墨烯的摩擦因数影响不显著。

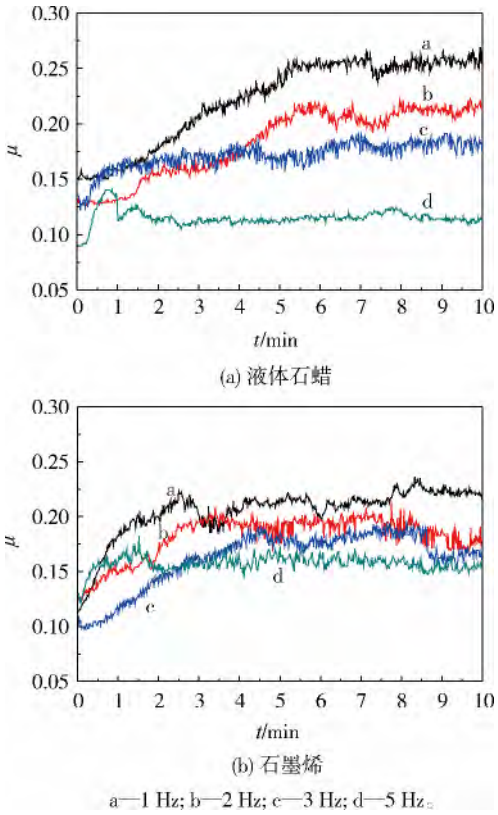


图 2　不同摩擦频率下液体石蜡和石墨烯摩擦因数随时间的变化曲线

表 2 给出了试验载荷 15 N、不同摩擦频率时,2 种润滑条件下 45 钢摩擦副表面体积磨损量。可以看出: 2 种润滑条件下,45 钢摩擦副表面的体积磨损量均随试验频率的增大而减小; 但摩擦频率相同时,石墨烯比液体石蜡润滑时的体积磨损量要明显减小,在试验频率为 1 、2 、3 、5 Hz 时,分别减小了 25.7%、26%、19.2% 和 16.6%,说明在较低的摩擦频率下,石墨烯的抗磨性能更好,其中 2 Hz 时石墨烯的抗磨性能最优。

2.3　磨痕表面形貌分析

图 3 为试验载荷为 15 N,摩擦频率分别为 1 Hz 和 5 Hz 时,液体石蜡和石墨烯润滑时 45 钢试样磨痕表面形貌。可以看出: 液体石蜡润滑时,磨痕表面

表 2　2 种润滑条件下摩擦频率对 45 钢摩擦副表面体积磨损量的影响

摩擦频率/Hz	磨损体积/(10^5 μm^3)	
	液体石蜡	石墨烯
1	7.0	5.2
2	5.4	4.1
3	3.9	3.1
5	3.2	2.7

存在大量的犁沟和少许剥落坑,为典型的磨粒磨损; 石墨烯润滑时,磨痕表面较为光滑,犁沟宽度变窄、深度变浅,剥落坑和犁沟明显减少,属于典型的磨粒磨损,但其磨粒磨损程度明显减轻。

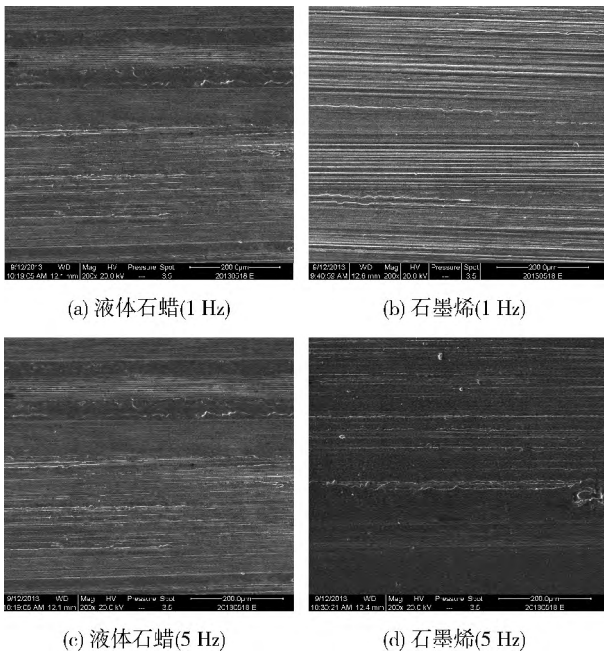

(a) 液体石蜡(1 Hz)
(b) 石墨烯(1 Hz)
(c) 液体石蜡(5 Hz)
(d) 石墨烯(5 Hz)

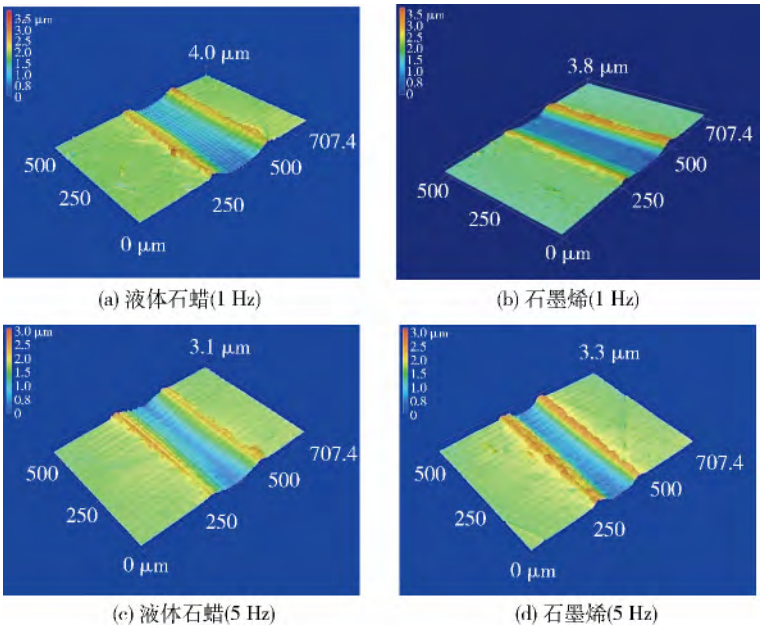
图 3　不同摩擦频率时液体石蜡和石墨烯润滑时 45 钢试样磨痕表面形貌

图 4 为试验载荷为 15 N,摩擦频率分别为 1 Hz 和 5 Hz 时,2 种润滑条件下摩擦下试样磨损表面磨痕的三维形貌。分析发现: 在相同的润滑条件下,随着试验频率的增大,45 钢试样表面的磨痕深度呈减小趋势; 在同一试验频率下,石墨烯的磨痕深度均有所减小,如试验频率为 5 Hz 时,石墨烯润滑的磨痕深度较液体石蜡的减小了约 6.1%。

2.4　石墨烯润滑机理分析

上述试验发现: 在试验范围内,液体石蜡和石墨烯的摩擦因数和磨损体积均随试验载荷的增加而增大,随摩擦频率的增加而减小。根据 Strbeck 曲线,黏度 η、速度 ν 和载荷 p 所得参数 $\eta\nu/p$ 对润滑机理

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) 液体石蜡(1 Hz) (b) 石墨烯(1 Hz)

(c) 液体石蜡(5 Hz) (d) 石墨烯(5 Hz)

图4 不同摩擦频率时液体石蜡和石墨烯润滑时下试样磨痕表面的三维形貌

和摩擦因数都有影响[8]。当 p 逐渐增大时，摩擦频率不变时(相当于 ν 不变)，液体石蜡的 η 相对变小，摩擦副间形成的润滑油膜就越薄，油膜分布的连续性越差，$\eta\nu/p$ 的值随 p 逐渐增大而变小，润滑状态由流体动力润滑转变为混和润滑，因而摩擦因数会随 p 的增加而呈增大趋势，这与图1的试验结果一致。当 p 不变时，随着摩擦频率的增加(相当于 ν 增大)，$\eta\nu/p$ 值随 ν 的增大而变大，而在混和润滑区域，摩擦因数会随着 $\eta\nu/p$ 的值的增大而减小，这与图2的试验结果相符。摩擦因数增大，导致磨损增大，磨损表面变得不光滑，这与表1、2试验结果和图3的分析结果相符。但在相同条件下，石墨烯的摩擦因数和磨损体积要比液体石蜡的小一些，这主要是由于石墨烯可在磨痕表面形成物理减摩层，同时可能与磨损表面发生摩擦化学反应，生成含石墨烯的摩擦化学反应膜。石墨烯的作用机理可概括如下：首先，石墨烯与液体石蜡在摩擦副接触表面吸附沉积，形成物理减摩层，阻止摩擦副间的直接接触；其次，随着摩擦过程的进行，物理减摩层失去连续性，在摩擦反复作用下，石墨烯、液体石蜡与磨痕表面发生摩擦化学反应，生成含石墨烯的复杂摩擦化学反应膜；再者，吸附减摩层和摩擦化学反应膜共同作用，使得摩擦磨损降低[9-10]。

参考文献：

[1] 乔玉林，赵海朝，崔庆生，等. 石墨烯负载纳米粒子复合材料的研究进展[J]. 材料导报：A，2013，27(10)：34-38.

[2] 贾园，颜红侠，公超，等. 石墨烯的表面改性及其在摩擦领域中的应用[J]. 材料导报A，2013，27(3)：18-21.

[3] 蒲吉斌，王立平，薛群基. 石墨烯摩擦学及石墨烯基复合润滑材料的研究进展[J]. 摩擦学学报，2014，34(1)：93-109.

[4] Varrla E，Venkataraman S，Sundara R. Graphene-based Engine Oil nNanofluids for Tribological Applications[J]. ACS Appl Mater Interf，2011，3(11)：4211.

[5] Lin J S，Wang L W，Chen G H. Modification of Graphene Platelets and their Tribological Properties as a Lubricant Additive[J]. Tribol Lett，2011，4(1)：209-215.

[6] 崔庆生，乔玉林，赵海朝，等. 石墨烯在水中的分散稳定性及其减摩性能研究[J]. 润滑与密封，2014，39(5)：47-50.

[7] 朱齐荣. 石墨烯的纳米摩擦与磨损性质[D]. 上海：上海交通大学，2013.

[8] 布尚B. 摩擦学导论[M]. 北京：机械工业出版社，2007：231-232.

[9] 赵海朝，乔玉林，臧艳，等. 基于减摩性能的超声剥离膨胀石墨制备石墨烯薄片研究[J]. 武汉理工大学学报，2014，36(4)：12-17.

[10] 乔玉林，赵海朝，臧艳，等. 多层石墨烯水分散体系的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报，2014，34(5)：523-530.

(责任编辑：尚菲菲)

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net