

三维石墨烯作为润滑油添加剂的 抗断油性能研究

刘文秋^{1,2}, 李瑞山², 李维学², 林博³, 李东山¹, 鲁志斌¹

(1.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;
2.兰州理工大学 理学院, 兰州 730050; 3.广西柳工机械股份有限公司, 广西 柳州 545000)

摘要: **目的** 设计三维网状石墨烯 (3D framework carbon, 3DFC) 作为 PAO-6 基础油添加剂, 改善基础油的摩擦磨损性能, 提高基础油的抗断油能力。**方法** 使用十八胺修饰得到亲油的 3DFCs, 将 0.001 g 3DFCs 粉末添加到 10 g PAO 基础油中, 超声分散 30 min, 得到稳定分散的 3DFCs 润滑油。利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、透射电子显微镜 (TEM)、能量分散 X 射线仪 (EDX)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 和拉曼光谱仪 (Raman) 分析了 3DFCs 的微观形貌和结构。利用 CSM 摩擦试验仪器评估了 3DFCs 作为基础油添加剂的摩擦学性能, 并用扫描电镜、拉曼光谱对磨斑及磨痕成分进行了分析。**结果** 经十八胺修饰的 3DFCs 的亲油性得到提高, 可在 PAO-6 基础油中稳定分散。3DFCs 作为 PAO-6 基础油添加剂 (0.01%), 在非断油摩擦情况下, 其磨损率较 PAO-6 基础油降低了约 1 个数量级, 而较 0W-50 机油并未降低。在断油摩擦情况下, PAO-6 基础油和 0W-50 机油易发生摩擦失效, 3DFCs 润滑油能保持平稳有效摩擦, 其抗断油性能最优。**结论** 具有三维结构、石墨层间距大、润滑性能优异的 3DFCs 作为润滑油添加剂, 具有良好的抗断油能力, 可以有效地保护摩擦部件免遭损坏。

关键词: 三维网状石墨烯; PAO-6 基础油; 0W-50 机油; 抗断油能力; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0175-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.022

Anti-interrupting-oil Ability of Three-dimensional Framework Carbon as Base Oil Additive

LIU Wen-qiu^{1,2}, LI Rui-shan², LI Wei-xue², LIN bo³, LI Dong-shan¹, LU Zhi-bin¹

(1.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemicals Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2.School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
3.Guangxi Liugong Machinery Co. Ltd, Liuzhou 545000, China)

ABSTRACT: The work aims to design a three-dimensional network of carbon (called as 3D framework carbon, 3DFC) as

收稿日期: 2019-09-10; 修订日期: 2020-05-20

Received: 2019-09-10; Revised: 2020-05-20

基金项目: 广西科技重大专项 (AA18242002)

Fund: Key Projects of Guangxi Province Science and Technology Plan (AA18242002)

作者简介: 刘文秋 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为润滑材料。

Biography: LIU Wen-qiu (1992—), Female, Master, Research focus: lubricating material.

通讯作者: 李东山 (1986—), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为润滑材料。邮箱: ononlds@126.com

Corresponding author: LI Dong-shan (1986—), Male, Master, Assistant research fellow, Research focus: lubricating material. E-mail: ononlds@126.com

引文格式: 刘文秋, 李瑞山, 李维学, 等. 三维石墨烯作为润滑油添加剂的抗断油性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 175-183.

LIU Wen-qiu, LI Rui-shan, LI Wei-xue, et al. Anti-interrupting-oil ability of three-dimensional framework carbon as base oil additive[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 175-183.

PAO-6 base oil additive to improve the tribological properties and anti-interrupting-oil ability of the base oil. Octadecylamine was used to get oleophilic 3DFCs and 0.001 g 3DFCs powder was added to 10 g PAO base oil to obtain stable and dispersed 3DFCs lubricating oil by ultrasonic dispersion for 30 min. The microstructure and morphology of 3DFCs was analyzed by scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray (EDX), fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. The tribological properties of 3DFCs as base oil additive were evaluated by CSM tribometer. The wear spots and scars were characterized by SEM, EDX and Raman spectroscopy. The 3DFCs modified by octadecylamine had higher lipophilicity and could be dispersed steadily in PAO-6 base oil. As PAO-6 base oil additive (0.01wt.%), the wear rate of 3DFCs decreased by an order of magnitude compared with the pure PAO-6 under non anti-interrupting-oil friction test, and but did not fall compared with the 0W-50 engine oil. PAO-6 base oil and 0W-50 engine oil had frictional failure in the anti-interrupting-oil friction test. 3DFCs lubricating oil could maintain smooth and effective friction and its anti-interrupting-oil ability was the best. 3DFCs with advantages of three-dimensional structure, large graphite layer spacing and excellent lubricating properties as additives can significantly improve anti-interrupting-oil ability of PAO-6 base oils and protect friction parts from damage.

KEY WORDS: three-dimensional framework carbon; PAO-6 base oil; 0W-50 engine oil; anti-interrupting-oil ability; friction and wear properties

在实际工况中, 航空发动机、传动齿轮等会发生漏油现象^[1-2], 导致供油中断。另外, 润滑系统出现故障, 也可能导致润滑油供给中断。当供油中断时, 齿轮、轴承、密封等处的润滑及冷却情况将迅速恶化, 达到一定时间后, 这些零部件将受到损伤, 甚至破坏, 造成严重的事故, 给经济带来重大损失。因此, 开发一种能有效使用于短期断油的润滑油非常有必要。

近年来, 具有减摩、抗磨和修复功能的新型纳米润滑材料更是成为润滑领域的一大研究热点。研究发现, 纳米金属^[3]、纳米氧化物^[4-6]、纳米硫化物^[7]、碳纳米管^[8]、石墨烯^[9]以及富勒烯 C60^[10]等都能使润滑油的摩擦学性能显著提高。传统的石墨烯是由 sp² 杂化碳原子组成的二维层状材料, 片层之间存在范德华力, 具有优异的热稳定性和力学性能^[11-13]。三维网状石墨烯(称为三维网络碳, 3DFCs)作为石墨烯家族的一员, 具有三维网状结构、层间距大、合成方法简单、成本低廉等优点^[14-15]。与传统的石墨烯相比, 3DFCs 由原来的面接触变为点接触, 减少了接触面积, 同时减弱了微粒间的范德华力, 可以有效地抑制油介质中的团聚, 是极具发展前景的润滑材料^[16-19]。

本研究将 3DFCs 用作润滑油添加剂, 利用 CSM 摩擦试验机探究了 3DFCs 作为基础油添加剂在断油状态下的性能表现, 考核其抗断油能力。该研究对 3DFCs 在航空、航天、汽车、轮船等领域的应用具有重要的现实意义。

1 试验

1.1 三维网状石墨烯的制备

三维石墨烯的制备参考了阎兴斌等人^[14-15]的研究。试验以柠檬酸钠作为原料, 在惰性气氛中, 柠檬

酸钠的有机配体在相对低的温度下煅烧, 转化成碳点。同时, 柠檬酸钠中的 Na⁺原位转化为 Na₂CO₃ 晶体。随着温度进一步升高, Na₂CO₃ 晶体可作为生长网络状碳化物的催化剂和硬模板。当煅烧温度达到 700 °C 时, Na₂CO₃ 晶体的表面形成超薄碳片, 用去离子水洗涤 Na₂CO₃, 即可获得 3DFCs。

1.2 三维网状石墨烯表面修饰

分别将十八胺(180 mg)和 3DFCs(180 mg)分散于 60 mL 乙醇溶液中, 并超声 30 min。随后将十八胺的乙醇溶液(3 mg/mL)逐滴添加到 3DFCs 的乙醇溶液(3 mg/mL)中, 保持 70 °C, 并连续磁力搅拌加热回流 24 h。待混合反应物冷却至室温后, 用乙醇离心洗涤 4 次, 置于真空干燥箱中干燥 12 h, 即得到十八胺修饰的 3DFCs, 收集在棕色试剂瓶内待用。

1.3 3DFCs 的配制和分散性研究

将 0.001 g 的十八胺修饰 3DFCs 粉末分散到 10 g PAO-6 基础油中, 并超声处理 30 min, 制备出质量分数为 0.01% 的 3DFCs 稳定分散的样品。分别静置 1、7、15、20、30 d, 对试样进行定性考察分析, 结果如图 1 所示。经过不同周期的静置试验后, 未发生明



图 1 十八胺修饰 3DFCs 在 PAO-6 基础油中的分散情况
Fig.1 Dispersion of 3DFCs modified with octadecylamine in PAO-6 base oil

显沉降及团聚现象，表明修饰后的 3DFCs 具有较好的分散稳定性。这是由于，烷基链分子的亲水端吸附在石墨烯的表面，长烷基链亲油端伸入基础油中，有机链之间因范德华力而相互吸引，在一定程度上能抑制颗粒间团聚，从而提高分散稳定性^[20]。

1.4 材料表征

使用配备能量分散 X 射线 (EDX) 微量分析仪的透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 TF20) 和场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JSM 6701F) 分别研究了 3DFCs 的元素组成和微观形貌。用傅立叶红外光谱仪 (FTIR, V70) 研究了 3DFCs 结构。

1.5 摩擦磨损测试

采用往复式球盘摩擦试验机 (CSM, TRN-0204015) 评估了 3DFCs 作为 PAO-6 基础油添加剂的摩擦学性能，并与 PAO-6 基础油和 0W-50 机油进行了对比。摩擦试验参数为：载荷 10 N，频率 5 Hz、振幅 2 mm。摩擦副为直径 10 mm 的 GCr15 小球和 3 cm×3 cm 的 304 不锈钢片，所有试验均在室温下进行。首先测试了摩擦 1 h 的非断油摩擦试验；然后分别测试了供油摩擦 30 min 和 10 min 后，擦除润滑油的断油摩擦试验，断油时摩擦试验暂停，抬起悬臂梁，使用酒精棉擦除球盘上的润滑油，再放下悬臂梁，分别原位继续摩擦 30、50 min。摩擦试验前，304 钢片和 GCr15 对偶球用乙醇超声脱脂，以除去污染物，然后用微型注射器将 50 μL 的润滑油添加到盘球接触区域中。每个测试至少重复运行三次，以获得可靠的结果。摩擦试验后，利用非接触式三维表面轮廓仪 (ContourGT) 在磨痕的三个不同位置处测量磨痕体积，并根据公式 (1) 计算磨损率。

$$W = V / (F \times S) \quad (1)$$

式中： V 为磨损体积， F 为载荷， S 为摩擦行程。为了研究润滑机理，用扫描电子显微镜 (SEM, TESCAN, MIRA3) 和三维表面轮廓仪对磨痕和磨斑的形貌进行分析。利用 Raman 光谱 (Renishaw, inVia Raman Microscope) 对钢球磨斑表面的元素结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 三维石墨烯形貌结构表征分析

图 2 为十八胺修饰过的 3DFCs 的透射电子显微镜 (TEM) 图及选区电子衍射 (SAED) 花样。由图 2a 可知，3DFCs 为由超薄碳片构成的泡沫状结构，在高分辨率的 TEM 图 (图 2b) 中观察到其有限的层数，没有出现明显的晶格条纹，并且从选区电子衍射 (SAED) 图案 (图 2b 的插图) 中没有观察到尖锐的衍射环，这证实了 3DFCs 是无序和无定形结构^[15]。

此外，3DFCs 多孔碳骨架结构使其具有高的比表面积，有利于十八烷基链吸附。十八胺修饰的 3DFCs 的 EDX 谱见图 2。除碳和氧元素外，还存在 N 元素，这证明了十八烷基链吸附到石墨烯上。

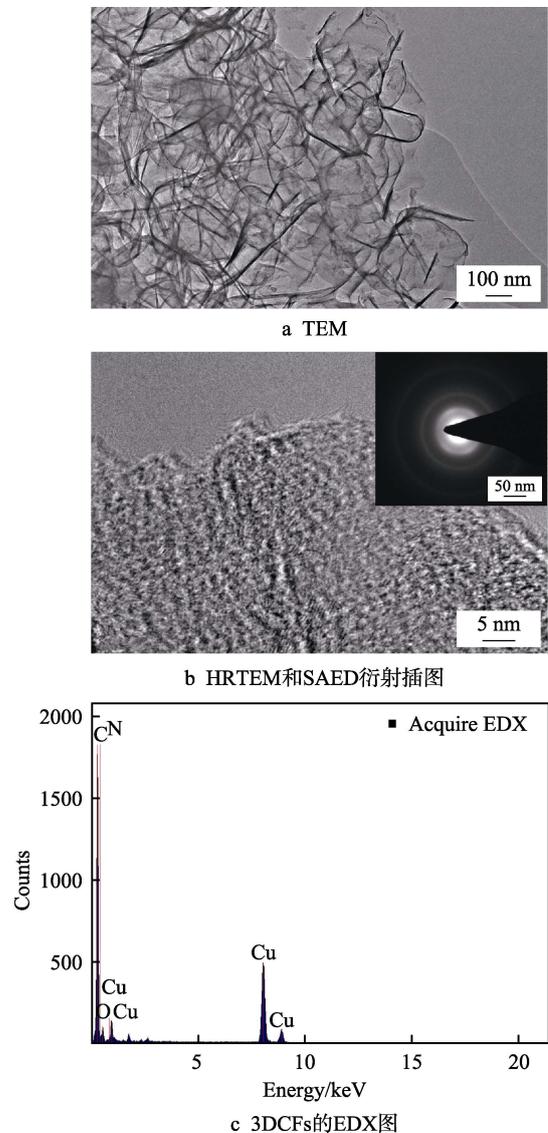


图 2 3DFCs 的透射电镜图和 EDX 图
Fig.2 TEM and element distribution of 3DFCs: a) TEM; b) HRTEM and the inset of SAED pattern; c) EDX images of 3DFCs

图 3 为经十八胺修饰过的 3DFCs 的高分辨扫描电镜图。3DFCs 的形状使其不会形成紧密的堆积，可防止聚集。从图 3a、b 中可以看到，超薄弯曲的碳片相互交联，形成三维泡沫状结构 (碳骨架结构)，估测 3DFCs 片厚度大约为 10~20 nm。

图 4 为十八胺修饰过的 3DFCs 和未修饰的 3DFCs 的傅里叶变换红外光谱 (FTIR)。可以观察到，十八胺修饰的 3DFCs 的 FTIR 谱图在 2920、2850 cm^{-1} 处出现强振动峰，这是由于长烷基链的存在，证实了 3DFCs 中十八胺的负载^[20]。在 1566~1577 cm^{-1} 范围内的振动峰被指定为 N-H 键和 sp^2 碳的重叠特征，

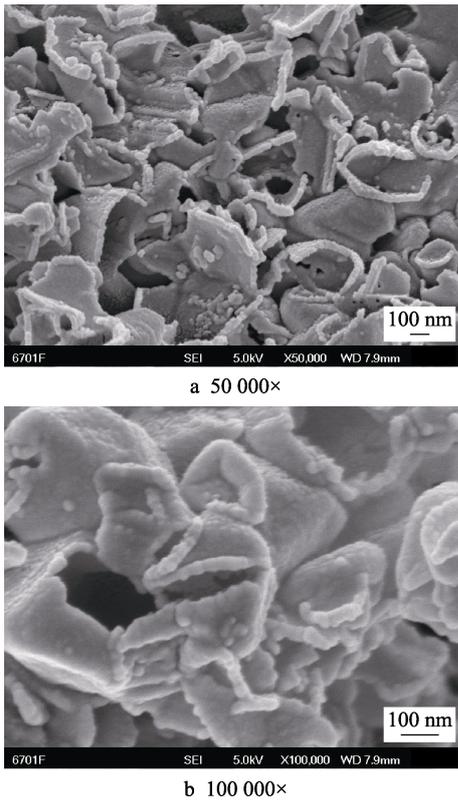


图3 3DCFs的场发射扫描电镜图
Fig.3 FESEM images of 3DCFs

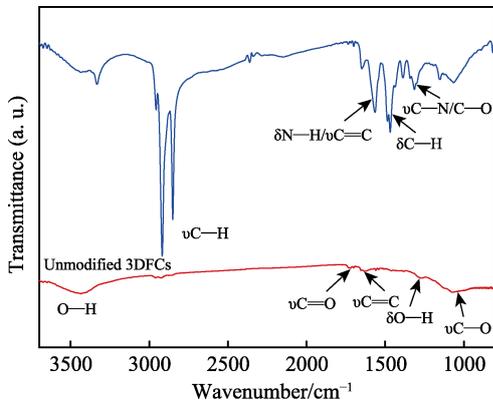


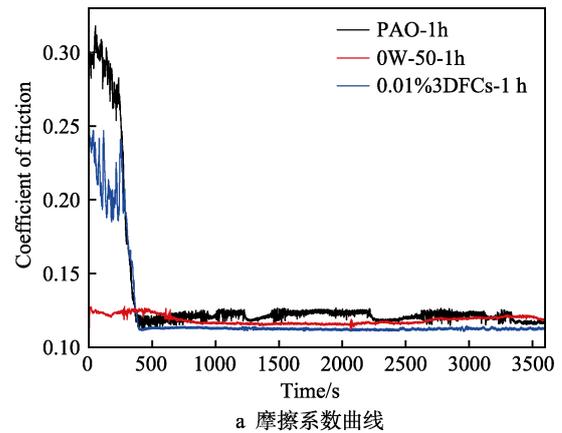
图4 十八胺修饰的3DCFs的傅里叶变换红外光谱图
Fig.4 FTIR spectra of 3DCFs modified by octadecylamine

在 1233 cm^{-1} 出现的峰归因于重叠 3DCFs 中 C—N 和 C—O 的标志延伸，证明了十八胺的氨基和石墨烯的羟基/环氧基之间的相互作用^[9]。

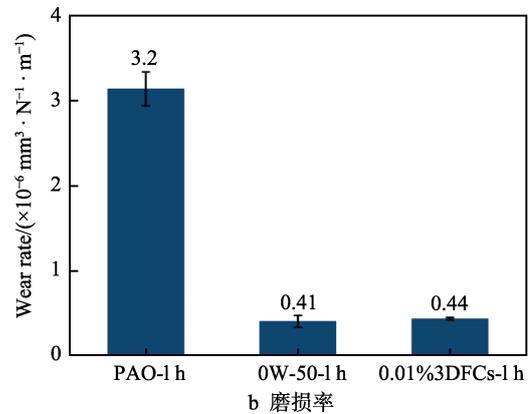
2.2 摩擦磨损性能分析

考察了 PAO-6 基础油、0W-50 机油和 3DCFs 润滑油在非断油时的摩擦学性能。PAO-6 基础油购于北京曦润特商贸有限公司，0W-50 机油购于长城牌金吉星 (SM/CF 0W-50 全合成通用内燃机油)。进行了 1 h 的非断油摩擦试验，图 5a 为 PAO-6 基础油、0W-50 机油和 3DCFs 润滑油摩擦系数随时间的变化曲线。从图 5a 可以看出，在摩擦初期 (0~350 s)，PAO-6 基础油和添加 0.01% 的 3DCFs 的润滑油表现

出典型的磨合行为。这是由于在初始阶段，接触表面粗糙，摩擦界面发生的是固-固接触，油膜不能完全建立，导致摩擦系数较高。随着摩擦的进行，摩擦接触面变得较为平滑，油膜建立，从而摩擦系数下降。350 s 后，摩擦系数值趋于平稳，相比于 PAO-6 基础油，添加 3DCFs 的润滑油摩擦系数降低了 8.3%，与 0W-50 机油比，摩擦曲线更为平滑。这是由于基础油中的 3DCFs 具有较低的层间力，可以发生相对滑动，有效降低了摩擦系数。图 5b 为其磨损率对比柱状图，可以看出，3DCFs 润滑油的磨损率相比于 PAO-6 基础油降低了 86%，与 0W-50 机油基本持平。



a 摩擦系数曲线



b 磨损率

图5 PAO-6、0W-50 商品油和 0.01%3DCFs PAO-6 分散体系润滑下的摩擦系数和磨损率

Fig.5 Friction coefficient curves (a) and wear rates (b) of wear tracks of PAO-6 base oil, 0W-50 engine oil, and 0.01% 3DCFs

摩擦测试之后，通过 SEM 和 EDS 对钢球磨斑表面进行分析。可以观察到 PAO-6 润滑的磨斑面积最大，表面较为粗糙，犁沟较为明显 (图 6a)。3DCFs 润滑磨斑面积次之 (图 6c)，0W-50 润滑磨斑面积最小 (图 6b)，并且 0W-50 和 3DCFs 润滑的磨斑表面较为光滑，无明显犁沟。使用能谱仪检测到 3DCFs 润滑油摩擦过的磨斑表面分布着大量 C 元素。

采用 SEM 和三维轮廓仪对磨痕形貌进行分析，结果如图 7 所示。PAO-6 (图 7a) 润滑的磨痕表面出现大量较深的犁沟，从 2D 轮廓图可以看出，磨痕深度约 $8\text{ }\mu\text{m}$ ；而 0W-50 (图 7b) 和 3DCFs (图 7c) 润

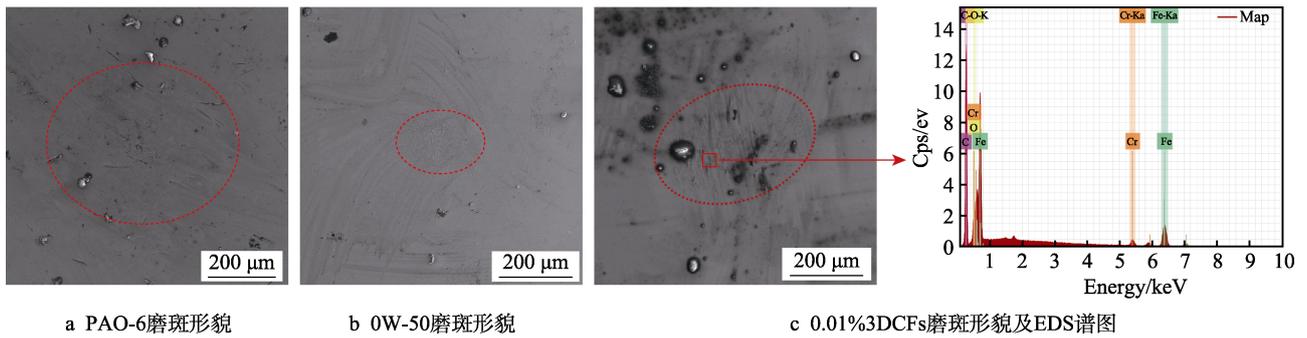


图 6 PAO-6、0W-50 机油和 3DCF 润滑油润滑的磨斑形貌 SEM 图
Fig.6 SEM and of wear scars of a) PAO-6 base oil, b) 0W-50 engine oil and c) 0.01% 3DCFs lubricating oil

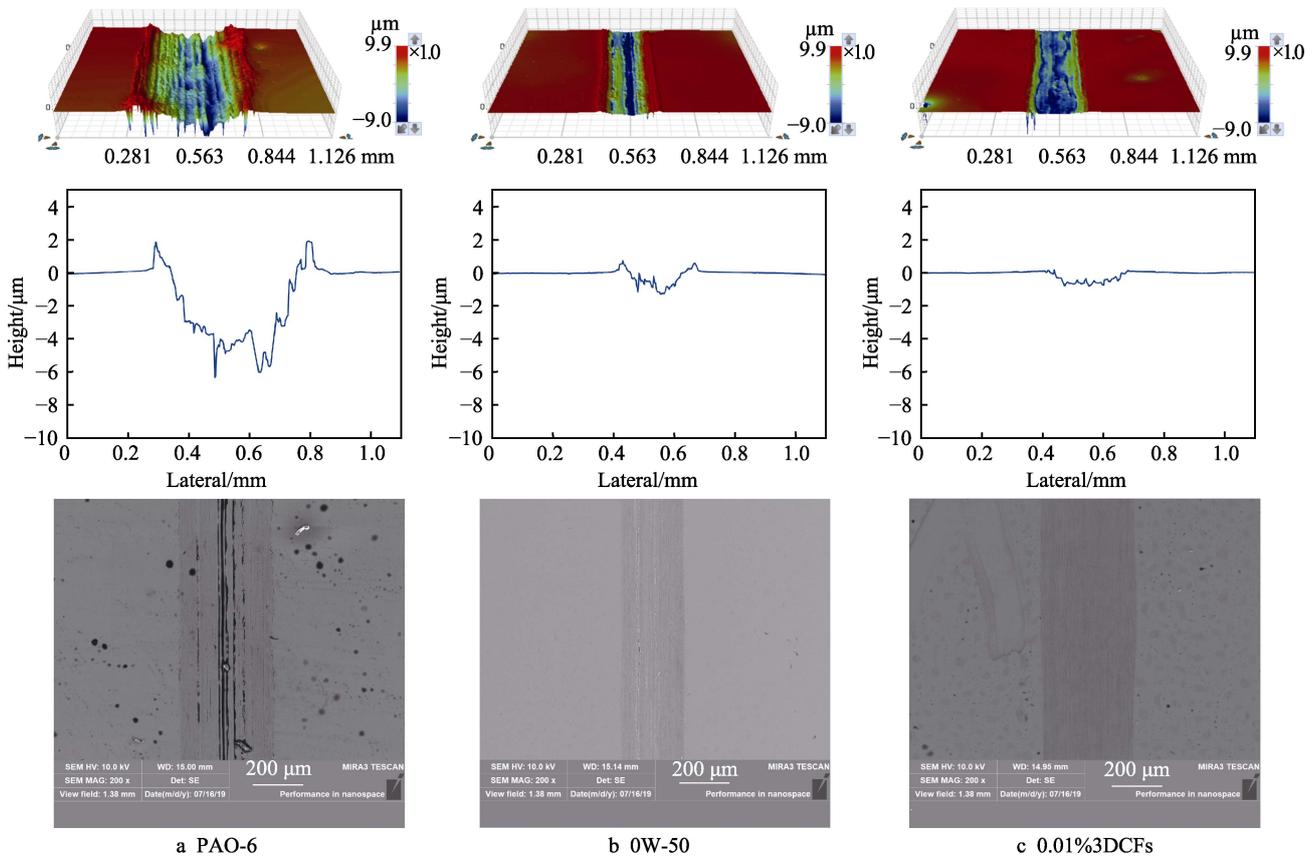


图 7 PAO-6 基础油、0W-50 机油和 0.01%3DCFs 润滑油下摩擦 1 h 后的磨损形貌
Fig.7 Wear morphology of PAO-6 base oil, 0W-50 engine oil and 0.01% 3DCFs lubricating oil after 1 h friction

滑的磨痕表面较为平坦, 只出现少量犁沟, 从 2D 轮廓图可以看出, 磨痕深度分别为 $1.5 \mu\text{m}$ 和 $1 \mu\text{m}$ 。这是由于机油中的 ZDDP 有机摩擦剂在摩擦表面形成了一层润滑油膜, 可有效修复金属表面轻微损伤, 保护摩擦表面^[20]。3DCFs 润滑油磨损机制为: 3DCFs 在载荷和摩擦力的作用下, 发生变形和破碎, 在磨痕表面逐渐形成一层石墨烯和润滑油的混合膜, 可防止摩擦过程中的基底过度变形和损坏。

2.3 断油摩擦试验分析

为分析 3DCFs 润滑油的抗断油能力, 又进一步考察了 PAO-6 基础油、0W-50 机油和 3DCFs 润滑油在断油工况下的摩擦学性能。

图 8a、b 分别给出了 PAO-6 基础油、0W-50 机油和 3DCFs 润滑油条件下, 在供油摩擦 30 min 和 10 min 后, 断油的摩擦系数曲线图。从图 8a 中可以看出, 在前 30 min 供油摩擦阶段, PAO 基础油和 3DCFs 润滑油度过磨合期后进入平稳期, 其摩擦曲线与 0W-50 机油润滑的摩擦曲线相似。而在经过断油处理后, PAO-6 在断油动作 (30 min、A 点) 处, 摩擦系数突然上升, 达到了摩擦保护值 0.5, 导致实验停止。而 0W-50 机油和 3DCFs 润滑油条件下, 摩擦系数先下降, 后保持平稳, 这是由于断油后, 润滑油去除, 摩擦阻力降低, 摩擦系数下降。如图 8b 所示, PAO-6 基础油和 0W-50 机油断油动作 (10 min、B 点) 刚发生时, 摩擦系数均发生剧烈变化, 直至达到摩擦

保护值 0.5, 实验停止。而 3DFCs 润滑油断油动作发生后, 摩擦曲线仍保持平稳。

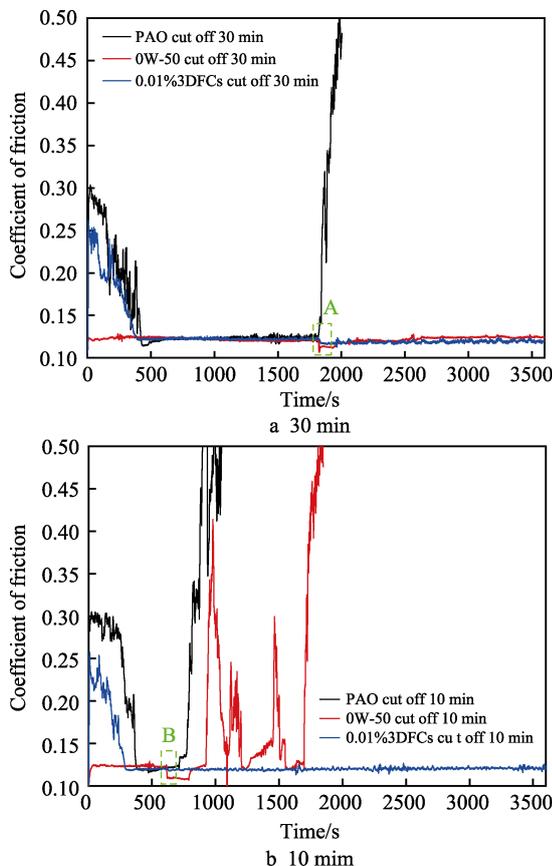


图 8 PAO-6 基础油、0W-50 机油和 0.01%3DFCs 润滑油在 30 min 和 10 min 断油时的摩擦系数

Fig.8 Friction coefficient curves of PAO-6 base oil, 0W-50 engine oil and 0.01% 3DFCs lubricating in case of oil cutting at (a) 30 min and (b) 10 min

图 9 分别给出了三种润滑油在供油摩擦 30 min 和 10 min 后断油的磨损率柱状图(磨损率为有效摩擦时间内产生)。如图所示, 3DFCs 润滑油的抗磨效果明显优于其他润滑油。如图 9a 所示, POA-6 基础油磨损失效, 0W-50 磨损率较 1 h 非断油的磨损率升高了 314%, 3DFCs 润滑油的磨损率较 1 h 非断油的磨损率升高了 90.9%。0W-50 仍保持有效摩擦是由于含有的二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)摩擦改进剂可与金属表面结合, 附着在摩擦副表面, 有效减少磨损^[20]。3DFCs 在减少磨损方面更有效。如图 9b 所示, PAO-6 基础油和 0W-50 机油均已磨损失效, 0W-50 虽含有 ZDDP 摩擦改进剂, 但在较短供油润滑时间内难以形成稳定的保护膜, 其中有机摩擦改进剂具有不稳定性, 在摩擦力作用下容易脱落分解。3DFCs 润滑油仍保持有效润滑, 3DFCs 润滑油在 10 min 时断油的磨损率较相较于 PAO-6 基础油, 降低了约一个数量级, 抗磨损性能大大提高。这是因为石墨烯容易吸附在摩擦界面形成保护膜, 并且形成的保护膜具有优异的力学性能, 该膜坚韧, 不易破裂, 可以持续保护摩擦表

面^[21]。因此 3DFCs 作为基础油添加剂的抗断油能力完全优于 PAO-6 基础油和 0W-50 机油。

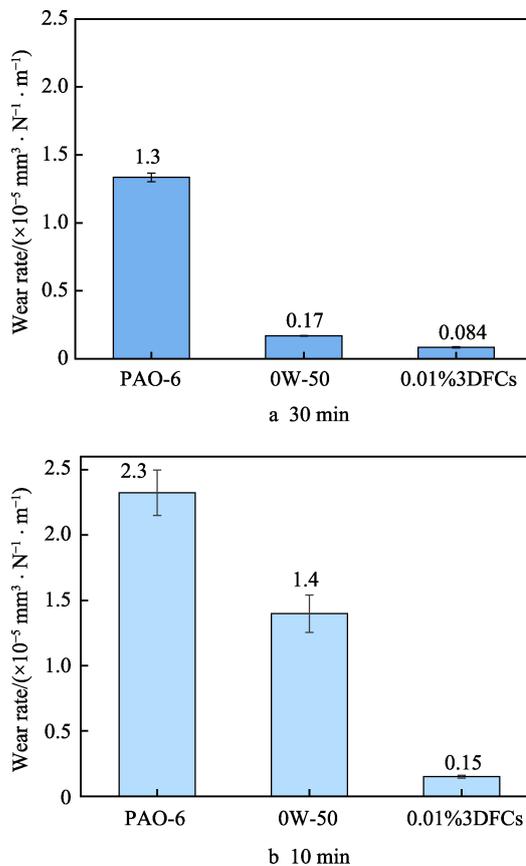
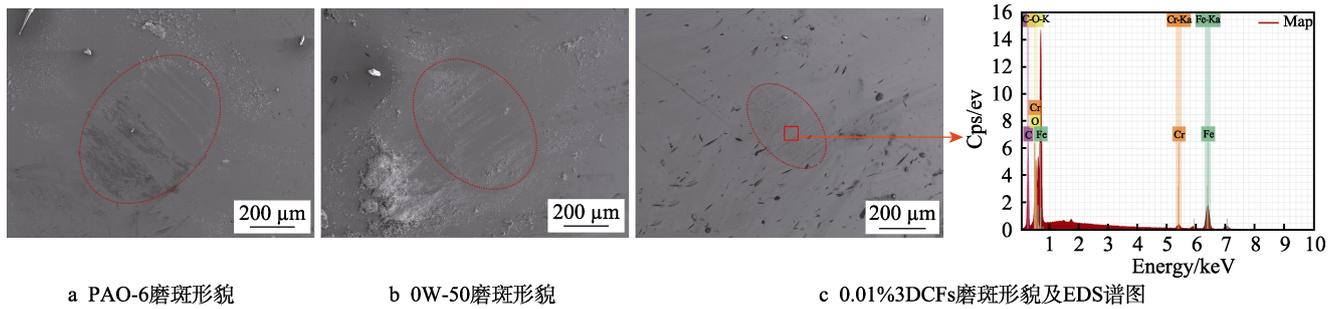


图 9 PAO-6 基础油、0W-50 机油和 0.01%3DFCs 润滑油在 30 min 和 10 min 断油时的磨损率

Fig.9 Wear rates of PAO-6 base oil, 0W-50 engine oil, and 0.01% 3DFCs lubricating oil in case of oil cutting at (a) 30 min and (b) 10 min

为了进一步探究上述三种油样断油摩擦试验后钢球表面的磨斑形貌, 使用 SEM 和 EDS 分析在 10 min 时断油摩擦试验的磨斑形貌。如图 10 所示, 钢球表面磨损程度不同, 钢球磨斑面积从大到小为: PAO-6>0W-50>3DFCs。图 10a、b 表面犁沟痕迹明显, 且犁沟宽度大, 并伴有少量凹坑, 图 10c 磨斑较小, 犁沟较浅, 没有出现凹坑, 表面比较平整。同样地, 使用能谱仪检测到 3DFCs 润滑油润滑过的磨斑表面分布大量 C 元素。

钢基底的磨痕形貌如图 11 所示, 由图可知, 在 PAO-6 基础油(图 11a)和 0W-50 机油(图 11b)润滑工况下, 润滑均发生失效, 磨痕表面发生严重的磨损。在 600 s 润滑时间内, PAO-6 基础油润滑产生的磨痕深为 11 μm , 0W-50 机油润滑产生的磨痕深为 9 μm , 并且磨损表面存在大量的犁沟和剥落坑, 是典型的磨粒磨损。因为当形成宽且深的磨痕时, 往往会产生大的碎屑, 从而造成严重的磨损。3DFCs 润滑油(图 10c)润滑时, 3DFCs 润滑油润滑形成的磨痕深度为 4 μm , 磨痕表面较为光滑, 犁沟宽度变窄, 深



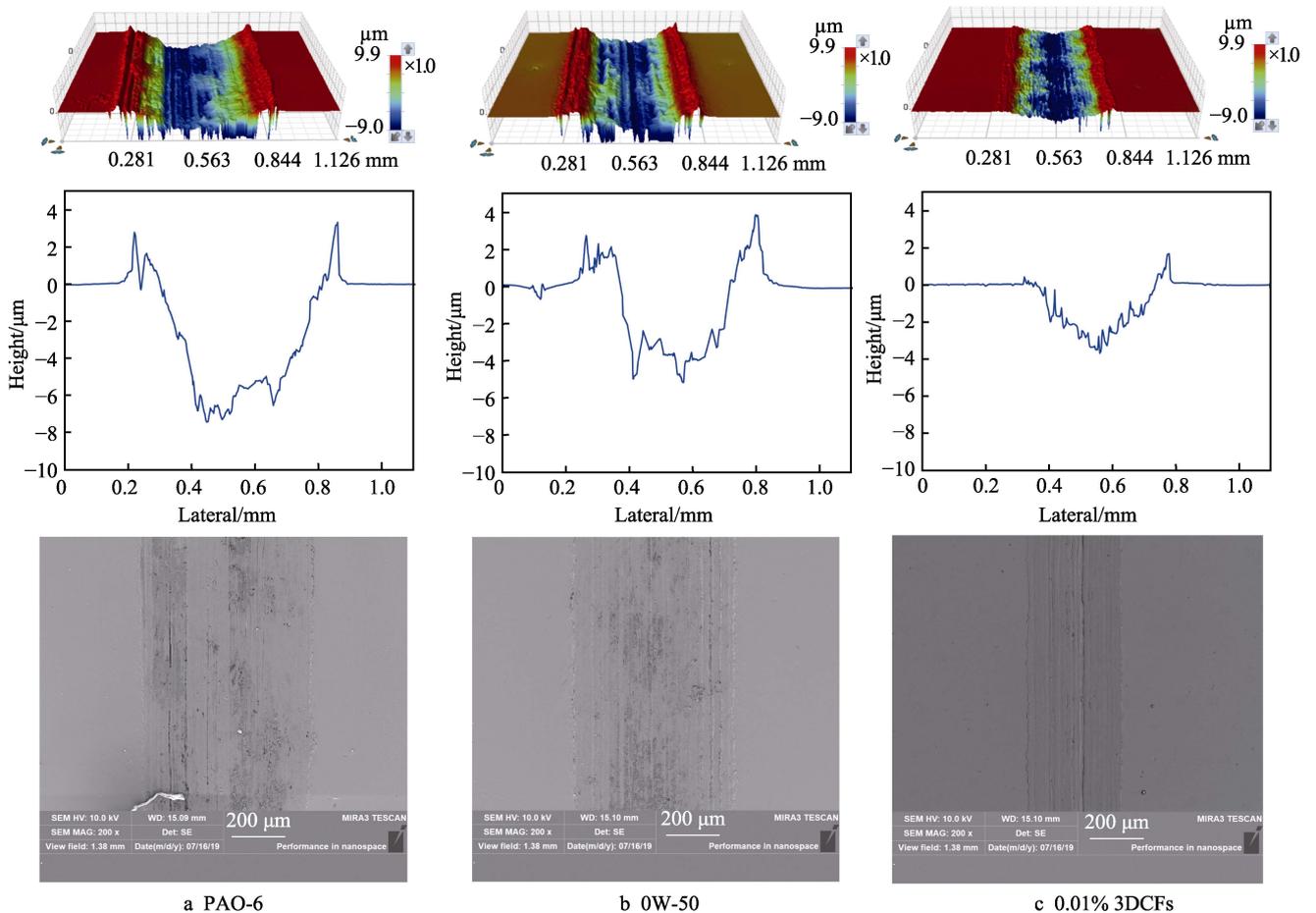
a PAO-6磨斑形貌

b 0W-50磨斑形貌

c 0.01%3DCFs磨斑形貌及EDS谱图

图 10 PAO-6、0W-50 商品油和 0.01%3DCFs 润滑油在 10 min 断油的钢球磨斑 SEM 形貌

Fig.10 SEM of steel ball wear scars of (a) PAO-6 base oil, (b) 0W-50 engine oil and (c) 0.01% 3DCFs lubricating oil in case of oil cutting at 10 min



a PAO-6

b 0W-50

c 0.01% 3DCFs

图 11 PAO-6 基础油、0W-50 机油和 0.01%3DCFs 润滑油在 10 min 断油的钢基底磨痕形貌

Fig.11 Wear morphology steel base of PAO-6 base oil, 0W-50 engine oil and 0.01% 3DCFs lubricating oil in case of oil cutting at 10 min

度变浅，剥落坑和犁沟明显减少，其磨粒磨损程度明显减轻，属于轻微的磨粒磨损。

综上试验结果表明，3DCFs 润滑油比 PAO-6 基础油和 0W-50 机油在断油摩擦时，具有更有效的抗断油能力，可以提供更好的表面保护。分析认为，非断油摩擦时，持续供应的润滑油能在摩擦界面形成连续的油膜，使得摩擦系数相对稳定，对摩擦表面也能起到保护作用。当断油处理时，PAO-6 基础油在摩擦副之间的油膜被不断消耗，随着润滑油膜厚度减薄，微凸体接触数量增多，摩擦表面的微凸体直接接

触，最终导致摩擦系数上升，摩擦失效。0W-50 机油在断油处理瞬间，摩擦系数略有下降，这是由于润滑油被去除，摩擦阻力减小。0W-50 机油在 30 min 的非断油时间内，足以在摩擦表面形成一层含有 ZDDP 有机摩擦剂的保护膜，不至润滑失效。但是当非断油润滑时间缩短到 10 min 时，0W-50 机油发生润滑失效。这主要是由于短时间内难以在摩擦表面形成稳定的保护膜，0W-50 机油中的有机摩擦剂不稳定，残留在摩擦副表面的润滑油中的极压添加剂逐渐被消耗，在摩擦力的作用下，容易脱落、分解，导致润滑失效。

3DFCs 润滑油在断油时,摩擦系数也略有下降,同样是由于润滑油被去除,摩擦阻力减小,但即使在 10 min 内也足以在摩擦表面形成 3DFCs 保护膜,不会发生断油失效。这主要是由于 3DFCs 纳米级的厚度使其很容易进入到摩擦副的接触区域,石墨烯极限机械强度大,形成的保护膜稳定,不易断裂,可以阻止基底进一步变形和损坏^[22]。

2.4 磨损表面 Raman 分析及润滑机理

为了进一步探究 3DFCs 润滑机理,用 Raman 光谱仪对 3DFCs 润滑后的磨斑进行了分析,如图 12 所示。磨斑表面在约 550 cm^{-1} 处均出现了 Raman 光谱吸收峰,此归属于铁的氧化物。钢球磨斑上出现 1380 、 1580 cm^{-1} 的特征峰,其归属于石墨烯的 D 峰和 G 峰^[21]。另外,出现了位于 2700 cm^{-1} 左右的 2D 峰,吸附在磨斑上的石墨烯 2D 峰相较于 3DFCs 粉末变得更尖锐。2D 峰值反映的是石墨烯层数的多少:峰越尖锐,则层数越少^[23]。说明磨斑表面吸附了较少层的石墨烯。

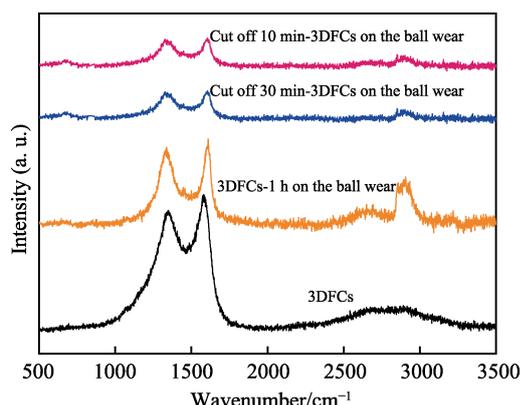


图 12 3DFCs 润滑油润滑后磨斑表面的 Raman 谱图
Fig.12 Raman spectra of wear scars of 3DFCs lubricating oil after lubrication

图 13 为作为基础油添加剂的 3DFCs 在两种测试条件下的润滑机理示意图。3DFCs 作为基础油添加剂的摩擦机理主要有二种: 1) 在非断油摩擦试验中,

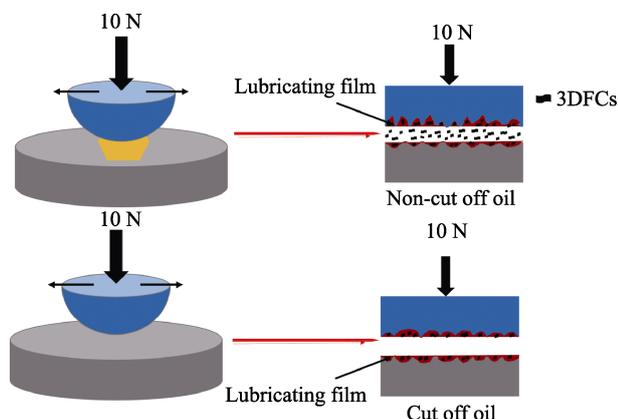


图 13 3DFCs 作为添加剂的润滑机理
Fig.13 Lubrication mechanism of 3DFCs as lubricating grease

流动的油膜可以不间断地供应润滑剂,在压力作用下,3DFCs 在摩擦表面被挤压,发生相对滑动,一部分较小的纳米粒子能够进入摩擦接触区修复摩擦副表面的微坑,另一部分在摩擦副表面沉积,形成保护膜,有效地减少摩擦副的接触面积,保护表面免受磨损; 2) 在断油摩擦试验中,润滑油被擦除,一部分 3DFCs 修复了摩擦表面微坑,另一部分 3DFCs 吸附在接触表面,形成保护膜,该膜强韧,不易断裂,可以有效延长润滑稳定时间。

3 结论

1) 制备的 3DFCs 片层间的范德华力较小,再经十八胺修饰后,可以均匀、稳定地分散在 PAO-6 基础油中。

2) 在非断油摩擦试验条件下,添加 0.01% 的 3DFCs 作为 PAO-6 基础油添加剂,可以显著改善 PAO-6 基础油的润滑性能,其平均摩擦系数和磨损率相较于 PAO-6 基础油分别减小 8.3% 和 86%,而相较于 0W-50 机油,润滑性能并未提高。

3) 在断油摩擦试验条件下,添加 0.01% 3DFCs 的 PAO-6 基础油可显著提高 PAO-6 基础油的抗断油能力,并且其抗断油能力优于全配方的 0W-50 机油。

参考文献:

- [1] 叶本远,刘廷武,李锐,等.某发动机主轴轴承断油试验与温升趋势分析[J].轴承,2017(10):30-35.
YE Ben-yuan, LIU Ting-wu, LI Kun, et al. Analysis on oil-interruption test and temperature rise trend of an engine main shaft bearing[J]. Bearing, 2017(10): 30-35.
- [2] 苏壮,李国权.航空发动机滑油系统断油时主推力球轴承的瞬态热分析[J].航空发动机,2009,35(2):24-29.
SU Zhuang, LI Guo-quan. Transient thermal analysis of main thrust ball bearing during fuel cut off for aeroengine oil system[J]. Aeroengine, 2009, 35(2): 24-29.
- [3] ZHANG Y D, YAN J S, YU L G, et al. Effect of nano-Cu lubrication additive on the contact fatigue behavior of steel[J]. Tribology letters, 2009, 37(2): 203.
- [4] LUO T, WEI X, HUANG X, et al. Tribological properties of Al_2O_3 nanoparticles as lubricating oil additives[J]. Ceramics international, 2014, 40(5): 7143.
- [5] SIA S Y, BASSYONY E Z, SARHAN A A D. Development of SiO_2 nanolubrication system to be used in sliding bearings[J]. The international journal of advanced manufacturing technology, 2014, 71(5-8): 1277.
- [6] 王蕊,高东强,何乃如,等.氧化物润滑材料的研究进展[J].表面技术,2017,46(9):133.
WANG Rui, GAO Dong-qiang, HE Nai-ru, et al. Research progress of oxide lubricating materials[J]. Surface technology, 2017, 46(9): 133.

- [7] ALDANA P U, VACHER B, LE-MOGNE T, et al. Action mechanism of WS₂ nanoparticles with ZDDP additive in boundary lubrication regime[J]. Tribology letters, 2014, 56(2): 249.
- [8] GAO T, LI C, ZHANG Y, et al. Dispersing mechanism and tribological performance of vegetable oil-based CNT nanofluids with different surfactants[J]. Tribology international, 2019, 131: 51-63.
- [9] MUNGSE H P, KHATRI O P. Chemically functionalized reduced graphene oxide as a novel material for reduction of friction and wear[J]. The journal of physical chemistry C, 2014, 118(26): 14394.
- [10] GINZBURG B M, SHILBAEV L A, KIREENKO O F, et al. Antiwear effect of fullerene C₆₀ additives to lubricating oils[J]. Macromolecular chemistry and polymeric materials, 2002, 75(8): 1330.
- [11] 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): 93-112.
PU Ji-bin, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Progress of tribology of graphene and graphene based composite lubricating materials[J]. Tribology, 2014, 34(1): 93-112.
- [12] 郑帅周, 周琦, 杨生荣, 等. 氟化石墨烯的制备及其作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(3): 403.
ZHENG Shuai-zhou, ZHOU Qi, YANG Sheng-rong, et al. Preparation and tribological properties of fluorinated graphene nanosheets as additive in lubricating oil[J]. Tribology, 2017, 37(3): 403.
- [13] 崔明君, 任思明, 王永刚, 等. 石墨烯基防腐涂层研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 46-55.
CUI Ming-jun, REN Si-ming, WANG Yong-gang, et al. Research progress of the graphene coatings for corrosion protection[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 46-55.
- [14] YANG B, CHEN J, LEI S, et al. Spontaneous growth of 3D framework carbon from sodium citrate for high energy- and power-density and long-life sodium-ion hybrid capacitors[J]. Advanced energy materials, 2018, 8(10): 1702409.
- [15] WANG P, YANG B, ZHANG G, et al. Three-dimensional carbon framework as a promising anode material for high performance sodium ion storage devices[J]. Chemical engineering journal, 2018, 353: 453.
- [16] DOUA X, KOLTONOWA A R, HEB X, et al. Self-dispersed crumpled graphene balls in oil for friction and wear reduction[J]. Pans, 2015, 113(6): 1528.
- [17] EL-ROUBY W M A. Crumpled graphene: Preparation and applications[J]. RSC advances, 2015, 82: 66767.
- [18] LUO J, JANG H D, HUANG J. Effect of sheet morphology on the scalability of graphene-based ultracapacitors[J]. ACS nano, 2013, 7(2): 1464.
- [19] BAIMOVA J, KORZNIKOVA E, DMITRIEV S, et al. Review on crumpled graphene: unique mechanical properties[J]. Reviews on advanced materials science, 2014, 39(1): 69-83.
- [20] MUNGSE H P, KUMAR N, KHATRI O P. Synthesis, dispersion and lubrication potential of basal plane functionalized alkylated graphene nanosheets[J]. RSC advances, 2015, 5(32): 25565.
- [21] ZHAO J, MAO J, LI Y, et al. Friction-induced nanostructural evolution of graphene as a lubrication additive[J]. Applied surface science, 2018, 434: 21.
- [22] ESWARAI AH V, SANKARANARAYANAN V, RAMA-PRABHU S. Graphene-based engine oil nanofluids for tribological applications[J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(11): 4221.
- [23] FERRARI A C, MEYER J C, SCARDACI V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. Phys rev lett, 2006, 97(18): 187401.

(上接第 174 页)

- [21] FOX V C, RENEVIER N M, TEER D G, et al. Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS₂/metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating [J]. Surface & coatings technology, 2000, 127(1): 24-37.
- [22] 计云萍, 任慧平, 刘新华, 等. 稀土对 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢过冷奥氏体转变的影响及机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(4): 997-1002.
JI Yun-ping, REN Hui-ping, LIU Xin-hua, et al. Effect of rare earth on super-cooled Austenite transformation of 20MnCrNi2Mo wear-resistant cast steel and its mechanism[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(4): 997-1002.
- [23] BRIZUELA M, DOMÍNGUEZ-MEISTER S, ROJAS T C, et al. Influence of Al and Y content on the oxidation resistance of CrAlYN protective coatings for high temperature applications: New insights about the Y role[J]. Journal of alloys and compounds: An interdisciplinary journal of materials science and solid-state chemistry and physics, 2019, 773: 1172-1181.
- [24] PANDE C S, COOPER K P. Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials[J]. Progress in materials science, 2009, 54(6): 663.
- [25] 周晖, 温庆平, 郝宏, 等. 非平衡磁控溅射沉积 MoS₂-Ti 复合薄膜结构与摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2009, 29(4): 374-378.
ZHOU Hui, WEN Qing-ping, HAO Hong, et al. Study of structure and tribological properties in vacuum of MoS₂-Ti composite coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering system[J]. Tribology, 2009, 29(4): 374-378.
- [26] ZABINSKI J S, DONLEY M S, WALCK S D, et al. The effects of dopants on the chemistry and tribology of sputter-deposited MoS₂ films[J]. Tribology transactions, 1995, 38(4): 894-904.