

# WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂对半流体锂基润滑脂 极压抗磨性能影响研究

关强<sup>1</sup>, 张绪伟<sup>2</sup>, 何娇<sup>2</sup>, 李征<sup>3</sup>, 魏云玲<sup>3</sup>,  
任付娥<sup>3</sup>, 龚楠<sup>2</sup>, 丁昊昊<sup>1</sup>, 王文健<sup>1</sup>

(1.西南交通大学 机械工程学院, 成都 610031; 2.成都蜀光石油化学有限公司,  
成都 610083; 3.青岛理工大学 机械与电子工程系, 山东 临沂 273400)

**摘要:** 目的 探究片层状的二硫化钨 (WS<sub>2</sub>) 和六方氮化硼 (h-BN) 纳米添加剂对 00# 锂基润滑脂极压性能和抗磨性能的影响, 对比 2 种纳米材料润滑性能的差异。方法 分别配制出含 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂的 00# 半流体锂基润滑脂, 对润滑脂的滴点以及锥入度理化指标进行了测定, 然后使用 MRS10A 四球磨损试验机对润滑脂的极压抗磨性能进行考察。通过扫描电子显微镜 (SEM) 和光学显微镜 (OM) 观察磨斑磨损的形貌特征, 并使用光电子能谱仪 (XPS) 对磨斑表面的元素进行检测与分析, 探讨 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂的作用机理。结果 与基础脂相比, 含 WS<sub>2</sub> 纳米添加剂的润滑脂在质量分数为 0.5% 时摩擦因数最大可降低 12.7%, 磨斑直径可降低 10.5%; 含 h-BN 纳米添加剂的润滑脂在质量分数为 0.25% 时摩擦因数降低了 4.2%, 在质量分数为 0.5% 时磨斑直径最大降低 22.1%; 2 种纳米添加剂的加入均使润滑脂的最大无卡咬负荷提高了 40.0%。通过 SEM 和 OM 观察的形貌及轮廓特征可以看出, WS<sub>2</sub> 与 h-BN 纳米添加剂可以有效地改善磨斑表面质量, 降低磨斑表面粗糙度, 对磨损表面起到一定的修复作用。XPS 元素结果分析显示, WS<sub>2</sub> 纳米添加剂在摩擦表面会发生摩擦化学反应生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO 和 FeS<sub>2</sub> 等反应薄膜, 而在 h-BN 磨斑表面则主要会反应生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO 等反应膜。摩擦反应膜的生成可以起到提高润滑脂极压抗磨性能的作用, 而粒子片层间发生滑移时剪切作用力相对较低则是纳米添加剂可以起到降低摩擦因数的主要原因。以 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂复配的铁路机车牵引齿轮脂按 Q/CR762—2020《铁路机车牵引齿轮脂》技术指标进行理化性能检测, 测定结果完全满足该标准。结论 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 都具有明显改善润滑脂润滑性能的作用, WS<sub>2</sub> 对降低摩擦因数的作用好于 h-BN, 但 h-BN 可以更好地降低磨损量, 两者都可以有效提高润滑脂的极压性能。

**关键词:** WS<sub>2</sub>; h-BN; 纳米添加剂; 抗磨性; 极压性; 反应膜

**中图分类号:** TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)08-0233-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.019

收稿日期: 2021-07-25; 修订日期: 2021-11-16

Received: 2021-07-25; Revised: 2021-11-16

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项 (2018YFE0109400); 青岛理工大学临沂校区自然科学重点培育科研项目 (2019ZRZD001)

Fund: National Key R&D Program Intergovernmental Key Items for International Scientific and Technological Innovation Cooperation (2018YFE0109400); Linyi Campus of Qingdao Technological University Natural Science Foundation Project (2019ZRZD001)

作者简介: 关强 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米添加剂。

Biography: GUAN Qiang (1996-), Male, Postgraduate, Research focus: nano-additive.

通讯作者: 王文健 (1980—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为轨道交通轮轨摩擦学。

Corresponding author: WANG Wen-jian (1980-), Male, Doctor, Research professorship, Research focus: wheel-rail tribology of rail transit.

引文格式: 关强, 张绪伟, 何娇, 等. WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂对半流体锂基润滑脂极压抗磨性能的影响研究[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 233-242.

GUAN Qiang, ZHANG Xu-wei, HE Jiao, et al. Effect of WS<sub>2</sub> and h-BN Nano-additive on Extreme Pressure and Anti-wear Properties of Semi-fluid Lithium Base Grease[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 233-242.

## Effect of WS<sub>2</sub> and h-BN Nano-additive on Extreme Pressure and Anti-wear Properties of Semi-fluid Lithium Base Grease

GUAN Qiang<sup>1</sup>, ZHANG Xu-wei<sup>2</sup>, HE Jiao<sup>2</sup>, LI Zheng<sup>3</sup>, WEI Yun-ling<sup>3</sup>,  
REN Fu-e<sup>3</sup>, GONG Nan<sup>2</sup>, DING Hao-hao<sup>1</sup>, WANG Wen-jian<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;

2. Chengdu Shuguang Petrochemical Petrochemicals Co., Ltd., Chengdu 610083, China;

3. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University of Technology, Shandong Linyi 273400, China)

**ABSTRACT:** As a new type of lubrication additive, nanomaterial can significantly improve the lubrication characteristics of the lubricant, which can effectively reduce the friction and wear between two moving surfaces and maintain a good lubrication effect to protect and repair the damaged surface under some special working conditions. In this article, the effects of two kinds of lamellar nano-additives disulfide (WS<sub>2</sub>) and hexagonal boron nitride (h-BN) on the extreme pressure and anti-wear properties of lithium-based grease were studied, and the differences in lubrication properties between the two kinds of nanomaterials were compared.

With WS<sub>2</sub> and h-BN nanomaterial as additives, 100SN and KH150BS oil were uniformly mixed in a ratio of 3:1 as base oil, and 2# lithium grease as soap source, 00# lithium grease containing WS<sub>2</sub> and h-BN nano-additives was prepared by the high-speed agitator and three-roll grinder respectively. At first, the dropping point and cone penetration of grease were measured, and then the long-wear and extreme pressure tests were carried out by using the MRS10A four-ball wear tester. In order to discuss the mechanism of action of WS<sub>2</sub> and h-BN nano-additives, the scanning electron microscope (SEM) and optical microscope (OM) were used to observe the morphological characteristics of wear spots, and the elements on the wear spot surface were detected and analyzed by X-ray photon-electron spectroscopy (XPS).

The results show that compared with base grease, the friction coefficient and wear spot diameter of grease containing WS<sub>2</sub> nano additive can be reduced by 12.7% and 10.5% at the concentration of 0.5wt.%. The grease containing h-BN nano-additive can reduce the friction coefficient by 4.2% at the concentration of 0.25wt.%, and the wear spot diameter can be reduced by 22.14% at the concentration of 0.5wt.%; The addition of two kinds of nano-additives increased the maximum non-seizure load of grease by 40%. The morphology and contour characteristics observed by SEM and OM can show that WS<sub>2</sub> and h-BN nano additives can effectively improve the surface quality of the wear spot, reduce the surface roughness of the wear spot, and play a certain role in repairing the worn surface. XPS element analysis shows that the WS<sub>2</sub> nano additive will undergo tribo-chemical reaction on the friction surface to form Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, and FeS<sub>2</sub> reaction films, while on the h-BN wear surface, it will mainly react to form B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, and other reaction films. The formation of friction reaction film can improve the extreme pressure and anti-wear performance of lubricating grease, and the relatively low shear force in the case of interlamellar slip is the main reason why nano-additives can reduce the friction coefficient. The railway locomotive traction gear grease compounded with WS<sub>2</sub> and h-BN nano additives is tested for physical and chemical performance according to the technical indicators of Q/CR762—2020 "Railway Locomotive Traction Gear Grease", and the measurement results fully meet Q/CR762—2020 "Railway Locomotive Traction Gear" Grease" standard.

The film formation and slip effect of WS<sub>2</sub> and h-BN nano-additives on the wear spot surface are the main reason for improving the lubrication performance of the grease. WS<sub>2</sub> can better reduce the friction coefficient compared with h-BN, while h-BN can better reduce the wear, and both can effectively improve the extreme pressure performance of the grease.

**KEY WORDS:** WS<sub>2</sub>; h-BN; nano additive; anti-wear; extreme pressure; reactive film

摩擦和磨损广泛存在于生产生活之中,如机车中的车轮、齿轮和轴承等关键部位都容易发生各种因摩擦而产生损伤的情况,为了保持机械设备的稳定运转,使用润滑脂润滑可以起到很多关键的作用<sup>[1-4]</sup>。润滑脂与润滑油相比具有密封性好、能防漏的优点,

而且对微小的固体颗粒具有承载悬浮能力,固体润滑剂粒子在润滑脂中应用时形成的胶体具有较好的分散稳定性,不易发生沉降<sup>[5-6]</sup>。随着工业水平的不断进步,对润滑脂的要求也会越来越高,纳米添加剂作为近年来炙手可热的新型功能材料之一<sup>[7]</sup>,由于纳米

粒子特殊的物理化学性质,作为润滑添加剂可以有效提高润滑脂的润滑性能<sup>[8]</sup>,因此对于纳米添加剂的研究具有很深远的意义。

WS<sub>2</sub> 与 h-BN 由于都具有二维层状六方晶系结构,层与层之间具有较低的剪切应力,在高温下都可以展现出优良的摩擦稳定性<sup>[9-12]</sup>。当纳米粒子处于运动副间时,在高温高压作用下通过摩擦表面微观改性可形成分子涂层膜的润滑状态,这不仅可以阻止摩擦表面之间的直接接触,而且拥有很高的承载和抗磨能力,使得由剪切应力引起的弹性变形和塑性变形局限于润滑薄膜区域<sup>[13-14]</sup>。超薄的 WS<sub>2</sub> 纳米薄片能够穿透并进入摩擦界面,在摩擦面上形成连续的摩擦膜,从而减少运动副间的摩擦和磨损,表现出了较好的润滑性能<sup>[15-16]</sup>。将不同的纳米粒子混合使用时还可以形成和粒子间的协同作用,增强纳米粒子的润滑作用<sup>[17-19]</sup>。WS<sub>2</sub> 的作用不仅体现在降低摩擦因数和减少磨损上,Fu 等<sup>[20]</sup>通过热压的方法将 WS<sub>2</sub> 包覆在气缸套表面的凹坑中时可以提高样品的抗黏接性能,陈汉林等<sup>[21]</sup>通过试验得出了 WS<sub>2</sub> 纳米添加剂在润滑脂中可以显著提高润滑脂的最大无卡咬负荷和烧结负荷。对于 h-BN,有研究指出并不是 h-BN 片层的厚度越小其摩擦学性能就越好,只有适当厚度的 h-BN 纳米片进入到摩擦副间时才能起到连续的层间滑移作用<sup>[22]</sup>,而在

不同的滑动速度、载荷及滑动距离条件下,h-BN 纳米添加剂润滑的成膜特性是影响耐磨性的主要原因<sup>[23-25]</sup>。

虽然 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 2 种纳米粒子同属于层状结构,都表现出良好的润滑性能,但对这 2 种同属于层状结构的粒子在润滑性能上的差异还少有研究,同时考虑到纳米添加剂在润滑脂中不易像在润滑油中那样发生粒子团聚沉降的现象,可以更好地发挥纳米粒子润滑特性,故本研究选择 00#半流体锂基润滑脂作为基础脂,以 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 2 种纳米粒子作为添加剂,研究这 2 种纳米材料对润滑脂极压抗磨性能的影响,并从磨斑表面微观形貌和元素分析的角度尝试解释 2 种纳米材料在润滑脂中的润滑机理。

1 试验

1.1 材料和仪器

材料: WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米粒子由市售购入,平均片层厚度均为 50 nm。2 种材料的相关物理性质如表 1 所示。图 1 为 2 种纳米材料的 SEM 图像,可以看出 WS<sub>2</sub> 纳米材料片层相对较为松散,而 h-BN 纳米材料片层间则相对较为紧实。2#锂基润滑脂、100SN 和 KH150BS 基础油由成都蜀光石油化学有限公司提供。2#锂基润滑脂滴点及锥入度理化指标如表 2 所示。

表 1 纳米材料物理性质  
Tab.1 Physical properties of nanomaterials

Materials	Particle size/nm	Color	Structure	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Purity/%
WS <sub>2</sub>	50	Gray	Lamellar hexagonal crystal system	7.5	99.9
h-BN	50	White	Lamellar hexagonal crystal system	2.25	99.9

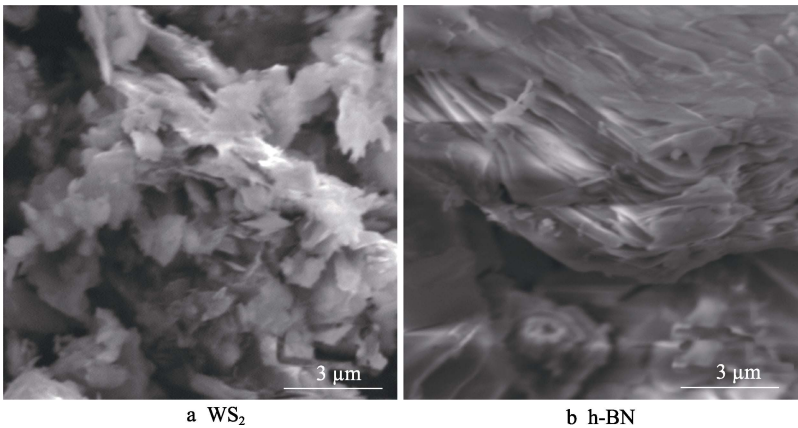


图 1 纳米添加剂的 SEM 形貌  
Fig.1 SEM image of nano-additive

表 2 2#锂基润滑脂理化指标  
Tab.2 Physical and chemical index of  
2# lithium lubricating grease

Analysis project	Quality index	Measurement results
Dropping point/℃	≥175	189
Cone penetration (25 ℃, 0.1 mm)	265-295	273

仪器主要包括: 济南益华摩擦学测试技术有限公司 MRS10A 四球机磨损试验机, 飞纳台式扫描电子显微镜 (SEM), 基恩士 VHX-6000 超景深电子显微镜, 赛默飞 K-Alpha X 射线光电子能谱仪 (XPS)。

1.2 润滑脂的制备方法

以半流体锂基润滑脂为研究对象,制备了含纳米

添加剂但还未添加其他功能添加剂的 00#锂基润滑脂, 制备流程如下: 按 3:1 的比例加入 100SN 和 KH150BS 基础油, 加热至 70 °C 并搅拌使 2 种油充分混合均匀作为基础油。按比例称取相应质量的纳米添加剂加入到调和好的混合基础油中, 升温超声分散 30 min, 使纳米添加剂在混合油中充分分散均匀。将 2#锂基基础脂在烘箱中加热至 120 °C 恒温 30 min, 然后在低速搅拌下加入分散有纳米添加剂的基础油, 待基础油加入完毕后在 2 000 r/min 的速度下高速搅拌 20 min, 再使用 SG-85 型三辊研磨机均化 3 遍, 得到含纳米添加剂的 00#半流体锂基润滑脂。

按前述方法首先制备了不含纳米添加剂的 00#锂基润滑脂, 然后分别制备了含 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂的 2 种润滑脂, 设置添加剂的质量分数分别为 0.25%、0.5%、1%、2%、3%。润滑脂的主要制备流程及成品脂如图 2 所示。

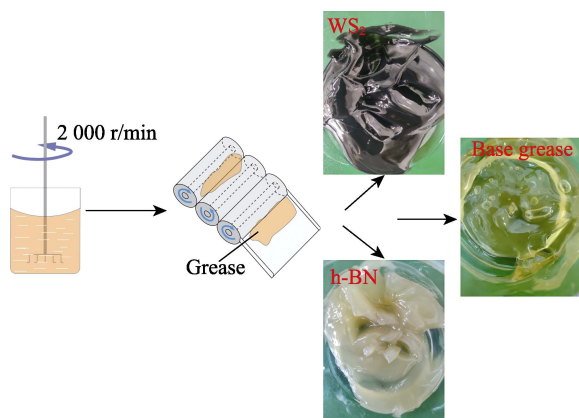


图 2 润滑脂主要制备流程及成品脂  
Fig.2 Main preparation process and finished products of grease

### 1.3 润滑脂理化指标的测量

表 3 为润滑脂滴点测量值, 润滑脂的滴点完全满足 00#锂基润滑脂的质量指标 ( $\geq 170$  °C), 在加入 WS<sub>2</sub> 纳米添加剂后, 润滑脂的滴点相对于基础脂并没有明显的变化趋势, 滴点值基本不受试验中 WS<sub>2</sub> 纳米添加剂浓度的影响, 而在添加了 h-BN 纳米添加剂后, 润滑脂滴点值相对于基础脂的滴点有所上升, 但同样基本不受试验中 h-BN 纳米添加剂浓度的影响。表 4 为润滑脂的工作锥入度, 试验中纳米添加剂在不同浓度下的工作锥入度值始终处于 00#锂基润滑脂的工作锥入度质量指标 (400~430) 范围内, 通过所测定的润滑脂工作锥入度值可以发现, 对比未加纳米添

表 3 试验样品滴点  
Tab.3 Dropping point of experimental samples

Materials	0wt.%	0.25wt.%	0.5wt.%	1wt.%	2wt.%	3wt.%
WS <sub>2</sub>	180	177	176	181	178	183
h-BN	180	185	190	188	186	188

表 4 试验样品锥入度 (25 °C, 0.1 mm)  
Tab.4 Cone penetration of experimental sample  
(25 °C, 0.1 mm)

Materials	0wt.%	0.25wt.%	0.5wt.%	1wt.%	2wt.%	3wt.%
WS <sub>2</sub>	420	417	416	416	412	411
h-BN	420	418	418	417	415	412

加剂的 00#基础脂, 在添加了纳米添加剂后润滑脂工作锥入度有相对降低的趋势, 添加剂浓度越大, 润滑脂的锥入度相对就越小, 说明纳米添加剂的加入可以在一定程度上影响到润滑脂的硬度, 试验中 WS<sub>2</sub> 对锥入度的影响总体略大于 h-BN 对锥入度的影响。

### 1.4 摩擦磨损试验

试验使用 MRS-10A 四球磨损试验机分别参照 SH/T 0204—92 和 SH/T 0202—92 标准对润滑脂进行摩擦磨损试验和最大无卡咬负荷试验。试验用的钢球为 GCr15 钢球, 直径为 12.7 mm, 硬度为 60~66HRC, 为确保试验结果的准确性, 每个试样重复 2 次试验。四球磨损试验机原理图如图 3 所示, 3 个钢球使用压环和螺母夹紧在油盒之中, 试验过程中使用充足的润滑脂覆盖住, 将另一个相同直径的钢球置于顶部, 加载试验力形成三点接触, 按照试验标准进行试验参数的设定, 试验结束后通过下面 3 个球的磨斑直径平均值来评价润滑脂的抗摩擦特性。

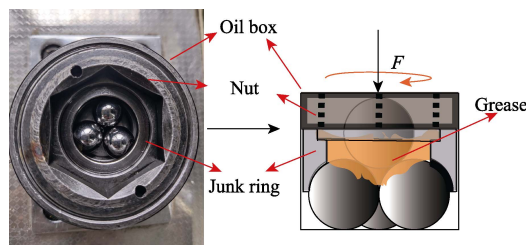


图 3 四球磨损试验示意图  
Fig. 3 Schematic diagram of four-ball wear test

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 润滑脂摩擦学性能

图 4 为纳米 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 作为半流体锂基润滑脂添加剂的磨斑直径和摩擦因数与添加剂质量分数的对应关系, 磨斑直径越大, 磨损越大。其中纳米 WS<sub>2</sub> 作为润滑脂添加剂时, 在质量分数为 0.5% 时具有最佳的摩擦因数和磨斑直径, 其摩擦因数相对降低了 12.7%, 磨斑直径相对降低 10.5%。而 h-BN 纳米添加剂在质量分数为 0.25% 时具有最低的摩擦因数和磨斑直径, 其摩擦因数仅降低 4.2%, 在质量分数为 0.5% 时磨斑直径相对基础脂最大降低了 22.14%。纳米添加剂在质量分数为 0.5% 时具有最佳润滑特性, 主要是由于在较低的浓度条件下, 纳米添加剂的量还不足



以达到有效提高润滑作用的条件, 而在较高浓度时, 由于纳米粒子的微观尺寸效应导致粒子较容易发生团聚的现象, 粒子会结合成类似于磨粒的较大颗粒, 从而失去粒子在纳米尺寸条件下的特殊润滑作用, 导致摩擦因数和磨损量的提高<sup>[18]</sup>。

如图 5 所示, 分别对比了 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂的摩擦因数和磨斑直径, 可以发现 WS<sub>2</sub> 纳米添加剂可以更大程度地降低摩擦因数, 而 h-BN 纳米添加剂则具有更好的减少磨损的作用。h-BN 纳米添加剂的摩擦因数相对较高的原因可能与 h-BN 片状晶体形成了更多的缺陷有关<sup>[11]</sup>, 且由于 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 2 种纳米添加剂在密度和硬度上也存在一定的差异, 在相

同的质量浓度下, 由于 h-BN 密度较低, 体积较大, h-BN 纳米添加剂吸附在磨斑表面时所形成的吸附膜更厚, 而且 h-BN 的硬度 (莫氏硬度 1~2) 略大于 WS<sub>2</sub> 的硬度 (莫氏硬度 1~1.5), h-BN 材料具有更好的耐磨性, 因而能更好地保护受损表面, 使 h-BN 能比 WS<sub>2</sub> 更好地降低磨损。由于 WS<sub>2</sub> 自身具有较低的摩擦因数, 在摩擦过程中发生滑移时的剪切力更小, 所以相较于 h-BN 具有更低的摩擦因数。由于 WS<sub>2</sub> 以及 h-BN 2 种纳米材料分别作为润滑脂添加剂时, 在磨斑直径和摩擦因数降低方面存在明显差异, 所以推测在将 2 种纳米材料按一定比例进行协同使用时, 可以很好地发挥 2 种纳米材料的性能, 达到更优的减摩抗磨效果。

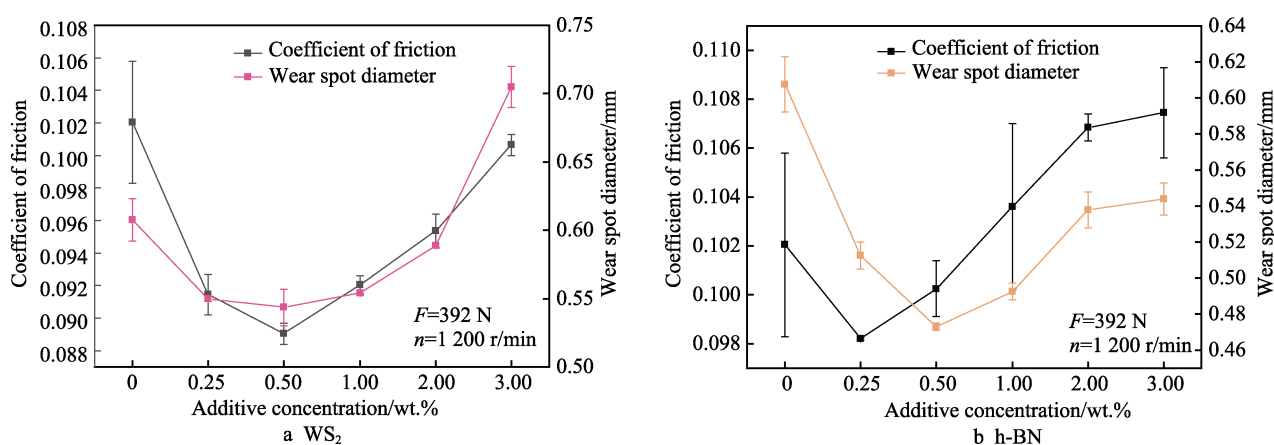


图 4 摩擦因数、磨斑直径与纳米添加剂浓度的关系

Fig.4 Relationship between coefficient of friction and wear spot diameter and nano additive concentration

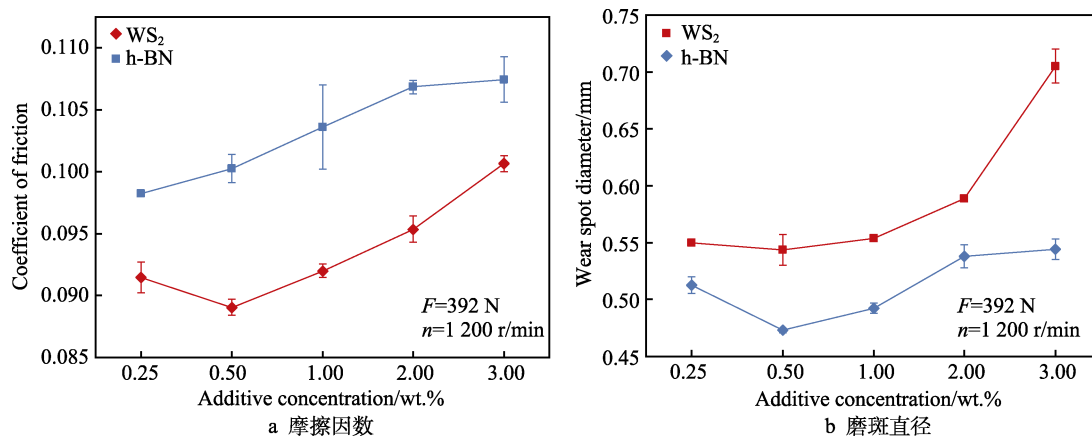


图 5 WS<sub>2</sub> 与 h-BN 纳米添加剂摩擦因数与磨斑直径对比

Fig.5 Comparison of friction coefficient and wear spot diameter between WS<sub>2</sub> and h-BN nano additives

## 2.2 纳米添加剂最大无卡咬负荷 $P_B$

试验对 h-BN 和 WS<sub>2</sub> 纳米添加剂的最大无卡咬  $P_B$  值进行测定, 结果如图 6 所示, 最大无卡咬载荷随纳米添加剂浓度的升高呈现增大的趋势, 试验中 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂的最大  $P_B$  值在质量分数为 3% 时都相对于基础脂提高了 40%, 表明润滑脂中 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂含量的升高对于提高最大无

卡咬负荷的作用是有利的, 但过高的浓度不利于润滑脂减摩抗磨性能的提高。

## 2.3 磨斑表面形貌分析

图 7 为磨斑表面 SEM 图像, 由图 7a 可以发现基础脂磨斑表面明显具有粗大的划痕及犁沟且伴有大大小小的凹坑, 表面变形严重, 主要是由于摩擦过程中所产生的磨粒积压在磨斑表面, 不能及时被排出,

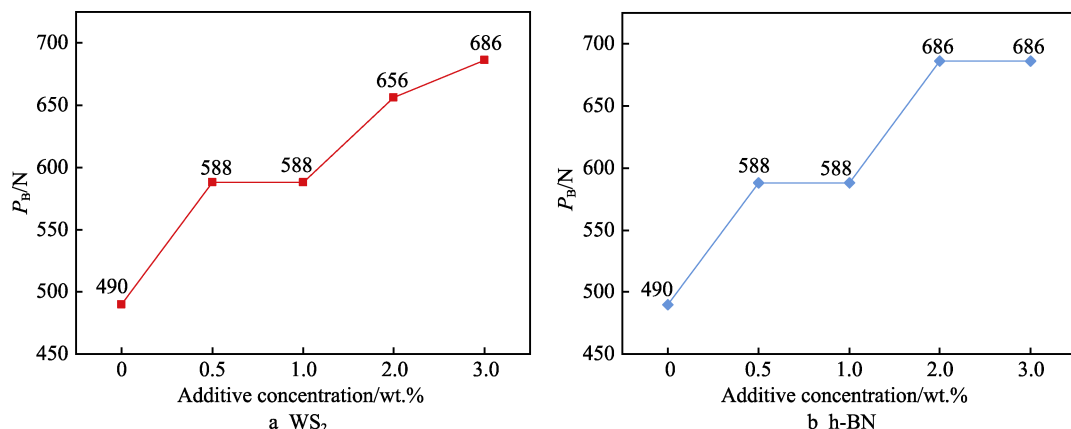


图6 润滑脂纳米添加剂最大无卡咬负荷

Fig.6 Maximum non-seizure load of nano-additives grease

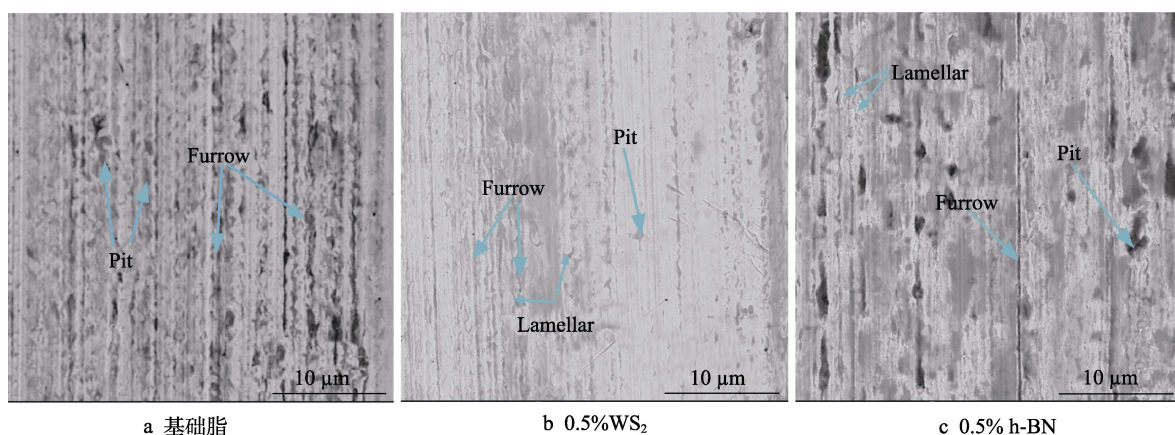


图7 磨斑 SEM 形貌

Fig.7 SEM images of wear spot

在载荷及转速的作用下导致基础脂表面发生了严重的磨粒磨损及黏着磨损。而由图 7b、图 7c 可以看出, 添加了 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米材料的润滑脂磨斑表面则相对光滑, 划痕比较轻微, 仅伴有少量的凹坑, 这主要归功于纳米添加剂能够附着在磨斑表面, 粒子通过层间滑移的方式降低摩擦, 并填充在磨斑表面, 从而降低磨损, 改善磨斑表面质量。在 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂磨斑表面局部区域还可以观察到具有薄层特征的层状物, 而在基础脂磨斑表面该特征不明显, 说明纳米添加剂磨斑表面层状物的生成可以有效减少磨斑表面的磨损。

图 8 为磨斑形貌图及沿形貌图中 A、B 两点间的截面粗糙度曲线图, 粗糙度曲线图纵坐标区间分别为 (-0.56~0.56)、(-0.33~0.33)、(-0.14~0.14)。测得基础脂、WS<sub>2</sub> 及 h-BN 润滑脂磨斑表面轮廓算数平均偏差  $R_a$  分别为 0.11、0.10、0.06 μm, 说明基础脂的磨斑表面明显要比 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂润滑脂磨斑表面粗糙, 3 种脂的表面微观不平度  $R_z$  值分别为 0.90、0.61、0.27 μm, 说明含纳米添加剂的磨斑表面最大起伏更小、磨痕深度更浅, 表明纳米添加剂在进入摩擦副间时具有明显改善磨斑表面质量、降低磨损表面粗糙度的作用。

## 2.4 磨斑表面元素分析

为了进一步解释纳米添加剂在润滑脂中的减摩抗磨机理, 针对磨斑 SEM 拍摄区域使用 XPS 检测分析了 0.5% WS<sub>2</sub> 和 0.5% h-BN 润滑脂磨斑表面元素的化学状态, 详见表 5、表 6, 可以看出在两种润滑脂的磨斑表面都检测到明显的 C、O、Fe、Si 和 N 元素, 0.5% WS<sub>2</sub> 和 0.5% h-BN 润滑脂磨斑表面还分别有 S 和 B 特征元素的存在。

图 9a 为 0.5% WS<sub>2</sub> 纳米添加剂磨斑表面的 C 1s、O 1s 和 Fe 2p 能谱图。图 9a 中的 O 1s 在结合能为 529.49 eV 和 531.12 eV 处分别对应 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和碳酸盐中 C=O 官能团, 说明在摩擦过程中碳化物膜和铁的氧化物膜的生成对减少摩擦磨损的有益作用。图 9a 中的 Fe 2p 轨道在 707.46 eV 结合能处还发现了 FeS<sub>2</sub> 的存在<sup>[26]</sup>, 说明 WS<sub>2</sub> 纳米添加剂中的 S 元素参与摩擦过程中的摩擦化学反应, 生成了铁的硫化物 FeS<sub>2</sub>, 从而对摩擦界面起到一定的保护作用。

图 9b 为 0.5% h-BN 磨斑表面 C 1s、O 1s、Fe 2p、N 1s 光电子能谱图。如图 9b 中的 C 1s 光电子谱图所示, 通过拟合可以得到结合能分别为 283.37、284.8、286.06、288.32 eV 的 4 个特征峰, 对应的来源分别为

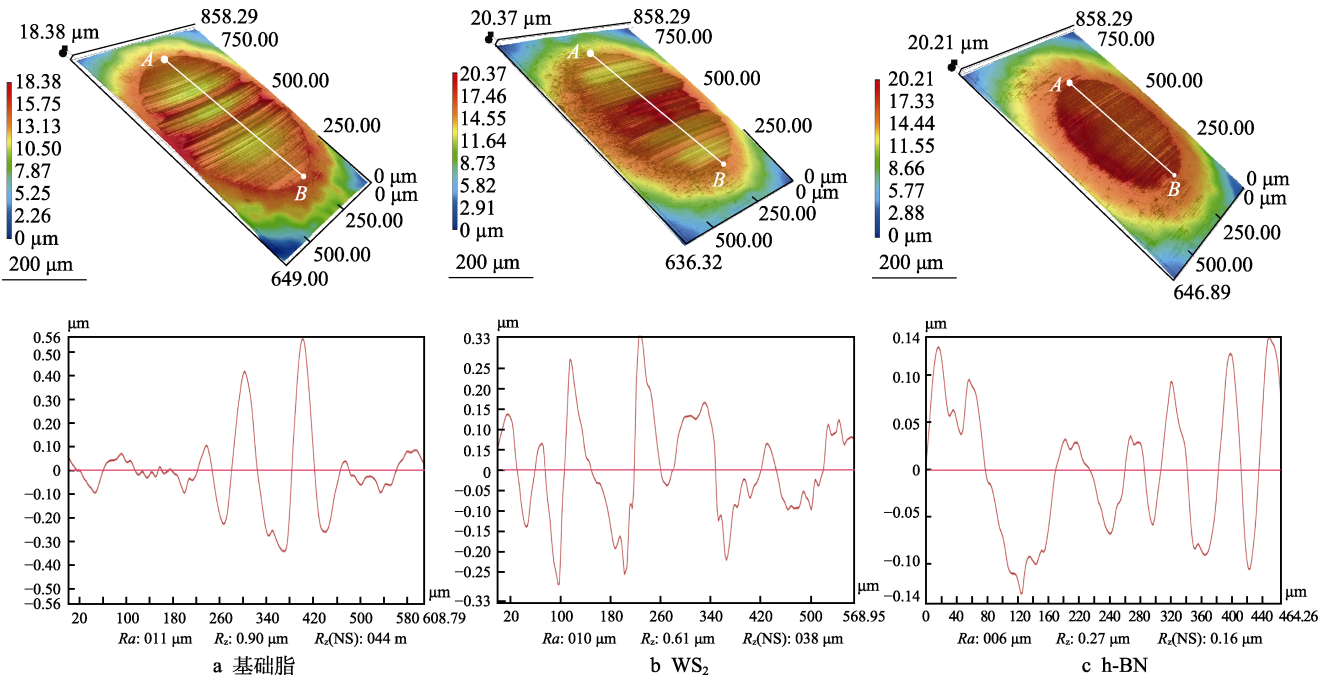


图 8 磨斑表面形貌及粗糙度曲线  
Fig.8 Surface topography and roughness curve of wear spot

表 5 0.5% WS<sub>2</sub> 纳米添加剂磨斑表面 XPS 主要元素  
Tab.5 Main XPS detection element of 0.5wt.%WS<sub>2</sub> nano-additive spot surface

Elements	Position/eV	FWHM	Area(p, CPS) /eV	Atomic /at. %
C 1s	284.96	2.38	180 383.28	70.2
O 1s	530.4	3.68	121 014.68	19.46
Si 2p	102.03	1	691.33	0.27
N 1s	399.37	1.65	17 217.74	4.32
Fe 2p	710.51	4.59	140 997.06	5.32
S 2p	169.08	0	2 255.59	0.43

表 6 0.5% h-BN 纳米添加剂磨斑表面 XPS 主要元素  
Tab.6 Main XPS detection element of 0.5wt.% h-BN nano-additive spot surface

Elements	Position/eV	FWHM	Area(p, CPS) /eV	Atomic /at. %
C 1s	285.00	2.39	138 691.21	62.91
O 1s	531.20	3.34	129 118.65	24.21
Si 2p	101.90	2.56	12 545.09	5.67
N 1s	399.33	3.10	16 184.59	4.73
Fe 2p	710.87	4.19	44 957.78	1.78
B 1s	190.32	0.73	443.75	0.5

硬质合金、C—C、C—O 以及 C=O 官能团,说明在磨斑表面形成了许多致密的碳的化合物膜<sup>[27-29]</sup>。图 8b 中 O 1s 的结合能为 529.89 eV 处和图 9b 中 Fe 2p 的结合能为 711.09 eV 处对应于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的存在有助于减缓磨斑表面的摩擦磨损,是磨斑表面化学膜的重要组成部分<sup>[30-31]</sup>。在如图 9b 中 O 1s 结合能为 531.25 eV 和 532.00 eV 处分别对应碳酸盐中的 C=O 官能团和 B 的氧化物 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[24]</sup>,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在是由于 h-BN 纳米添加剂中的 B 元素参与了摩擦过程中的氧化反应,生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化学膜有助于减少磨斑表面的磨损。在 0.5% h-BN 和 0.5% WS<sub>2</sub> 润滑脂磨斑表面都检测到了 N 元素的存在,如图 9b 所示,通过对 N 1s 分峰拟合,根据结合能可以确定 N 元素的来源主要是润滑脂基础油中的有机成分<sup>[26]</sup>,说明纳米添加剂的加入有助于促进润滑脂与摩擦表面之间的作用效果。

## 2.5 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂减磨机理

图 10 为纳米添加剂的润滑机理示意图,含 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂润滑脂在进入摩擦副间时,由于受到载荷以及摩擦热的作用,使得润滑膜的厚度大幅降低,这时纳米添加剂中的元素会在试验载荷以及温度的作用下与摩擦副表面部分元素发生摩擦化学反应,生成诸如 FeS<sub>2</sub> 以及 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等有益的反应膜,这些反应膜能阻止摩擦副进一步接触,在磨斑表面具有增强极压抗磨性的作用,从而减少了摩擦副表面的磨损量。由于 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂属于片层六方晶系结构,其材料的层与层之间具有较低的剪切应力,且纳米添加剂由于小尺寸效应容易进入到摩擦副间吸附沉积在磨斑表面,充当摩擦副的中间物质,当摩擦副间以速度  $v$  发生相对滑移时,纳米粒子层间也会产生相互的滑移,从而起到了减磨作用。



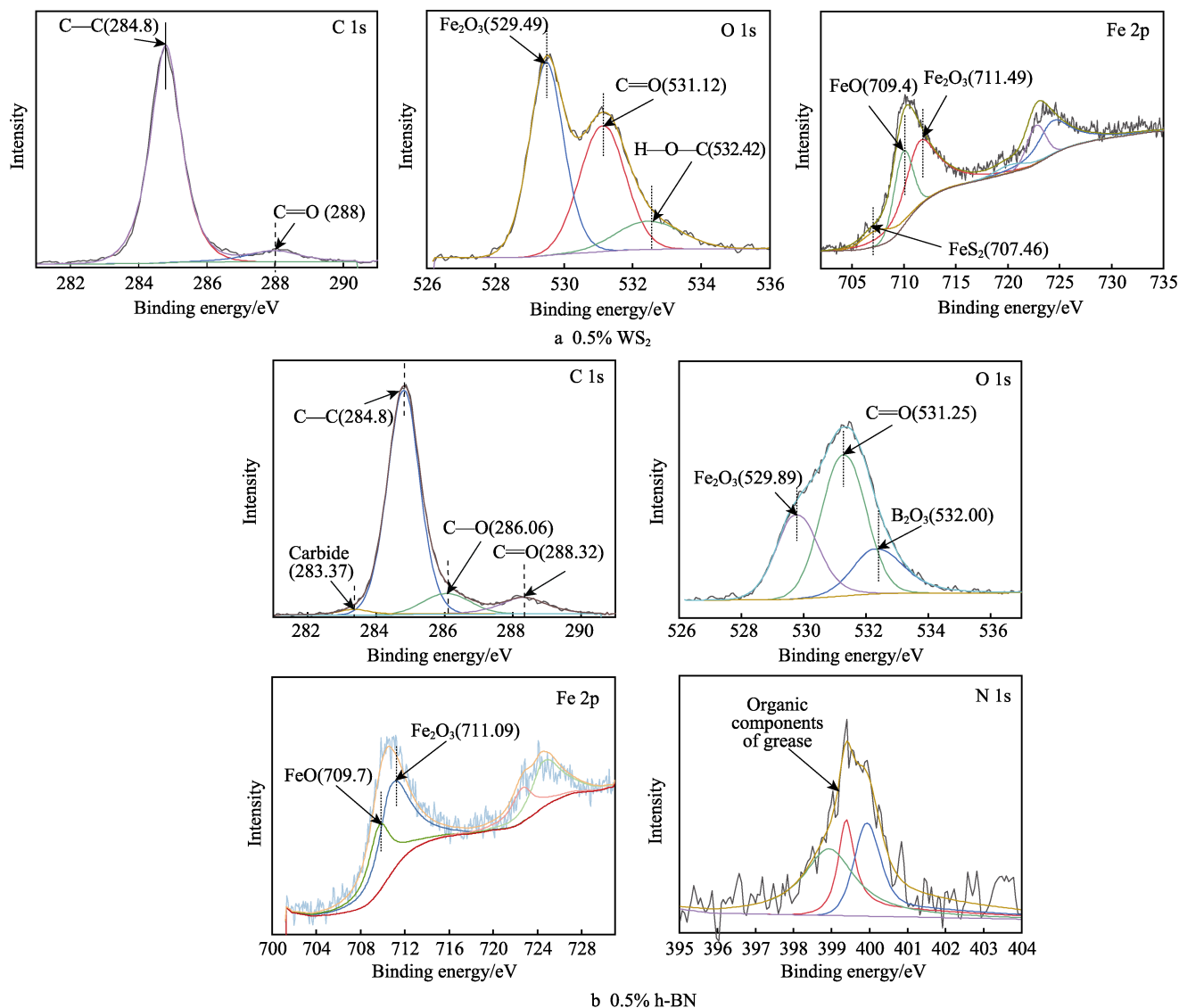


图9 润滑脂纳米添加剂磨斑表面光电子能谱  
Fig.9 Nano additive grease spot XPS energy spectrum

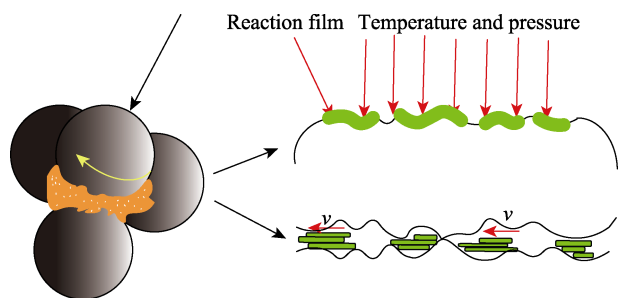


图10 纳米添加剂润滑机理  
Fig.10 Lubrication mechanism of nano additive

### 3 以 $WS_2$ 和 $h-BN$ 纳米添加剂作为极压抗磨剂的润滑脂质量指标测定

由上述试验结论得出本研究中的  $WS_2$  和  $h-BN$  纳米添加剂具有较好的极压抗磨性,为了突出 2 种纳米

添加剂在商用化的成品脂中的应用效果及性能,以这 2 种纳米添加剂作为主要的极压抗磨剂调制添加有抗氧化剂、防锈剂等常规添加剂的锂基铁路机车牵引齿轮润滑脂,按照 Q/CR762—2020 技术标准进行质量测定,结果详见表 7。在添加纳米材料前,由于常规添加剂中不含主要的极压抗磨剂,所以按技术标准测定的结果中极压性能未能达标,PD 值和 ZMZ 值分别仅达到 3 087 N 和 490 N,齿轮失效级也相对较低,未达到标准。而在添加了  $WS_2$  和  $h-BN$  纳米添加剂后,PD 值和 ZMZ 值分别达到了 6 076 N 和 637 N,远好于未加纳米添加剂前的值并完全满足标准的质量指标,FZG 齿轮失效级数也达到了 13 级并超过了标准质量指标级数。由测定结果可以说明,以  $WS_2$  和  $h-BN$  纳米添加剂为主要极压抗磨剂调配的铁路机车牵引齿轮脂具有优良的极压抗磨性能,其技术指标完全满足中国国家铁路集团有限公司技术标准 Q/CR762—2020《铁路机车牵引齿轮脂》。



表 7 Q/CR762—2020 技术标准与润滑脂质量测定结果  
Tab.7 Q/CR762—2020 technical standard and grease quality determination results

Analysis project		Quality index	Measurement results		Experiment method
			Before adding nano-additives	After adding nano-additives	
Appearance		Uniform color	Uniform brown	Uniform black	Visual
Cone penetration ( 25 °C, 0.1 mm )		435-475	467	462	GB/T269
Dropping point/°C		≥90	174	176	GB/T4929
Steel sheet corrosion ( 100 °C, 3 h )		Qualified	Qualified	Qualified	SH/T0331
Moisture/wt. %		≥0.1	Trace	Trace	GB/T512
Brinell viscosity/(Pa·s)	93 °C (4 <sup>#</sup> axis, 5 r/min),	5-12	10.85	10.56	GB/T11145
	−20 °C (7 <sup>#</sup> axis, 1 r/min)	≤2 000	895	812	
Extreme pressure performance (four ball machine method)/N	PD value	≥4 900	3 087	6 076	GB/T3142
	ZMZ value	≥588	490	637	
Low temperature fluidity (−10 °C)		Qualified	Qualified	Qualified	Appendix A
FZG gear test (50 °C, 750 r/min ) failure level		≥12	10	13	NB/SH/T0306
Conclusion	The indexes of nano additive grease meet the standard of Q/CR762—2020				

4 结论

1) 在半流体润滑脂中 WS<sub>2</sub> 纳米添加剂更加有益于减少摩擦因数, 最大可降低摩擦因数 12.7%, 而 h-BN 则更有益于降低磨斑直径, 相对基础脂最大可降低磨斑直径 22.14%。WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂最大无卡咬负荷相对基础脂都提高了 40%。

2) WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂由于小尺寸效应容易进入到磨斑表面形成物理吸附膜, 由于粒子层间具有较低的剪切应力, 因而可以起到降低摩擦因数和减少磨损的作用。WS<sub>2</sub> 纳米添加剂在进入到运动副间时, S 元素还会参与磨斑表面发生的摩擦化学反应生成 FeS<sub>2</sub>, 生成的硫化物膜可以有效降低磨斑磨损量并提高其极压性能。h-BN 中 B 元素在摩擦化学反应过程中由于氧化作用生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜具有优异的承载能力和减摩特性, 是 h-BN 具有优异的极压抗磨性能的主要原因。

3) 以 WS<sub>2</sub> 和 h-BN 纳米添加剂调配的铁路机车牵引齿轮脂具有优异的极压抗磨性, 且其技术指标完全满足 Q/CR762—2020《铁路机车牵引齿轮脂》标准。

参考文献:

[1] BARNETT R S. Review of Recent USA Publications on Lubricating Grease[J]. Wear, 1970, 16(1-2): 87-142.

[2] SHU Ju, HARRIS K, MUNAVIROV B, et al. Tribology of Polypropylene and Li-Complex Greases with ZDDP and MoDTC Additives[J]. Tribology International, 2018, 118: 189-195.

[3] HE Qiang, LI An-ling, GUO Ya-chen, et al. Tribological Properties of Nanometer Cerium Oxide as Additives in Lithium Grease[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(2): 209-214.

[4] 王延朋, 丁昊昊, 邹强, 等. 列车车轮踏面滚动接触疲劳研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 120-128.  
WANG Yan-peng, DING Hao-hao, ZOU Qiang, et al. Research Progress on Rolling Contact Fatigue of Railway Wheel Treads[J]. Surface Technology, 2020, 49(5): 120-128.

[5] 潘家保, 钱明, 周彬, 等. 连续与间断热作用对复合锂基润滑脂流变特性的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2018, 34(3): 552-560.  
PAN Jia-bao, QIAN Ming, ZHOU Bin, et al. Effects of Continuous and Intermittent Heat Treatment on Rheological Behaviors of Lithium Complex Grease[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2018, 34(3): 552-560.

[6] KUMAR N, SAINI V, BIJWE J. Tribological Investigations of Nano and Micro-Sized Graphite Particles as an Additive in Lithium-Based Grease[J]. Tribology Letters, 2020, 68(4): 124.

[7] AKHTAR K, YOUSAFZAI S. Antiwear Properties of Commercial Grease as a Function of Particle Morphology and Uniformity of the As-Synthesized Calcium Carbonate Additive[J]. Journal of Tribology, 2021, 143(4): 569.

[8] 王川, 蒋明俊. 纳米润滑脂添加剂的现状与发展[J]. 当代化工, 2019, 48(3): 634-637, 642.  
WANG Chuan, JIANG Ming-jun. Status and Development of Nanometer Grease Additives[J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(3): 634-637, 642.

[9] HU Ning-ning, ZHANG Xiu-heng, WANG Xiang-hui, et al. Study on Tribological Properties and Mechanisms of

- Different Morphology  $\text{WS}_2$  as Lubricant Additives[J]. Materials, 2020, 13(7): 1522.
- [10] KHALAJ M, ZARABI GOLKHATMI S, ALEM S A A, et al. Recent Progress in the Study of Thermal Properties and Tribological Behaviors of Hexagonal Boron Nitride-Reinforced Composites[J]. Journal of Composites Science, 2020, 4(3): 116.
- [11] TRAN T V, CHUNG K H. Tribological Characteristics of Single-Layer H-BN Measured by Colloidal Probe Atomic Force Microscopy[J]. Coatings, 2020, 10(6): 530.
- [12] AN V, IRTEGOV Y, DE IZARRA C. Study of Tribological Properties of Nanolamellar  $\text{WS}_2$  and  $\text{MoS}_2$  as Additives to Lubricants[J]. Journal of Nanomaterials, 2014, 2014: 865839.
- [13] CHAROO M S, HANIEF M. Improving the Tribological Characteristics of a Lubricating Oil by Nano Sized Additives[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 28: 1205-1209.
- [14] LIU Lin-cong, ZHOU Ming, LI Xiao, et al. Research Progress in Application of 2D Materials in Liquid-Phase Lubrication System[J]. Materials, 2018, 11(8): 1314.
- [15] CHENG Zhi-lin, MA Lu, LIU Zan. Hydrothermal-Assisted Grinding Route for  $\text{WS}_2$  Quantum Dots (QDs) from Nanosheets with Preferable Tribological Performance[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(1): 583-586.
- [16] ZHANG Xiang-hua, XU Hong-xiang, WANG Jiang-tao, et al. Synthesis of Ultrathin  $\text{WS}_2$  Nanosheets and Their Tribological Properties as Lubricant Additives[J]. Nano-scale Research Letters, 2016, 11(1): 1-9.
- [17] LU Zi-yan, CAO Zhen-zhen, HU En-zhu, et al. Preparation and Tribological Properties of  $\text{WS}_2$  and  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  Nanoparticles[J]. Tribology International, 2019, 130: 308-316.
- [18] 孟凡善, 李征, 程焯, 等.  $\text{TiN}/\text{BN}$  与  $\text{AlN}/\text{BN}$  纳米混合添加剂的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 259-265, 282.
- MENG Fan-shan, LI Zheng, CHENG Zhuo, et al. Tribological Properties of  $\text{TiN}/\text{BN}$  and  $\text{AlN}/\text{BN}$  Nano Composite Particles as Additives[J]. Surface Technology, 2019, 48(11): 259-265, 282.
- [19] 孟凡善, 李征, 丁昊昊, 等. 油酸修饰纳米  $\text{BN}/\text{TiN}$  润滑添加剂的摩擦学性能研究[J]. 材料工程, 2020, 48(5): 160-167.
- MENG Fan-shan, LI Zheng, DING Hao-hao, et al. Tribological Properties of Nano- $\text{BN}/\text{TiN}$  Lubricating Additives Modified with Oleic Acid[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(5): 160-167.
- [20] FU Jing-guo, XU Chang-qi, MA Deng-qing, et al. Tribological Properties and Releasing Behavior of Solid Lubricant  $\text{WS}_2$  in the Dimples on Cylinder Liner Surface of Diesel Engine[J]. Tribology International, 2021, 158: 106936.
- [21] 陈汉林, 陈国需, 杜鹏飞, 等. 二硫化钨纳米粉体作为锂基润滑脂添加剂的摩擦学研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(6): 651-657.
- CHEN Han-lin, CHEN Guo-xu, DU Peng-fei, et al. Tribology of Nano-Tungsten Disulfide Powder as an Lubricating Additive for Lithium Grease[J]. Tribology, 2015, 35(6): 651-657.
- [22] CI Xiao-jing, ZHAO Wen-jie, LUO Jun. A Sustainable Interlayer Slip Leads to the Excellent Tribological Behaviour of Hexagonal Boron Nitride Microsheets[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 598: 124859.
- [23] MENG F S, LI Z, DING H H, et al. Study on the Preparation and Tribological Properties of  $\text{BN}@C\text{-OA}$  Nano-Additive Lubricants[J]. Wear, 2021, 474-475: 203876.
- [24] 何忠义, 贾广跃, 张萌萌, 等. 纳米六方氮化硼负载离子液体润滑添加剂的摩擦学特性[J]. 化工学报, 2020, 71(9): 4303-4313.
- HE Zhong-yi, JIA Guang-yue, ZHANG Meng-meng, et al. Tribological Performance of Hexagonal Boron Nitride Supported Ionic Liquid Lubricant Additives[J]. CIESC Journal, 2020, 71(9): 4303-4313.
- [25] RAADNUI S, MAHATHANABODEE S, TONGSRI R, et al. Comparison of Dry Sliding Tribological Behavior of SS 316L Impregnated with  $\text{MoS}_2$  vs H-BN Solid Lubricants: A Statistical Point of View[J]. Wear, 2021, 476: 203676.
- [26] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E. Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Perkin-Elmer: Physical Electronics Division, 1993.
- [27] MENG Yuan, SU Feng-hua, CHEN Yang-zhi. Au/Graphene Oxide Nanocomposite Synthesized in Supercritical  $\text{CO}_2$  Fluid as Energy Efficient Lubricant Additive[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(45): 39549-39559.
- [28] WANG Jun-hai, ZHUANG Wei-peng, YAN Ting-ting, et al. Preparation and Tribological Properties of Calcium Perrhenate as High-Performance Lubricating Additive Toward a Broad Temperature Range[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 6579-6594.
- [29] MENG Yuan, SU Feng-hua, LI Zhu-jun. Boundary and Elastohydrodynamic Lubrication Behaviors of Nano- $\text{CuO}/\text{Reduced Graphene Oxide}$  Nanocomposite as an Efficient Oil-Based Additive[J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2019, 35(32): 10322-10333.
- [30] XU Yu-fu, GENG Jian, PENG Yu-bin, et al. Lubricating Mechanism of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{MoS}_2$  Core-Shell Nanocomposites as Oil Additives for Steel/Steel Contact[J]. Tribology International, 2018, 121: 241-251.
- [31] 刘小龙, 陈海杰, 乔旦, 等. 氧化石墨烯对锂基润滑脂摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 70-78.
- LIU Xiao-long, CHEN Hai-jie, QIAO Dan, et al. The Influence of Graphene Oxide on the Tribological Properties of Lithium-Based Grease[J]. Surface Technology, 2021, 50(4): 70-78.