

研究综述

石墨烯减摩抗磨涂层技术研究现状

刘梓屹^{1a,2}, 马国政^{1a}, 肖逸锋², 汪笑鹤³,
于天阳^{1a}, 王慧鹏⁴, 王海斗^{1a,1b}

(1.陆军装甲兵学院 a.装备再制造技术国防科技重点实验室 b.机械产品再制造国家工程研究中心, 北京 100072; 2.湘潭大学 机械工程学院, 湖南 湘潭 411105; 3.中国华阴兵器试验中心, 陕西 华阴 714200; 4.江西理工大学 机电工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 石墨烯特殊的晶体结构决定了其优异的物理、化学性能, 在机械零件减摩抗磨领域具有非常重要的应用前景。首先简要介绍了石墨烯的结构特征、物理性能及分散改性方法, 指出目前的分散改性方法以物理分散法和化学分散法为主, 但分别存在分散效率低和可能引入缺陷的局限性。然后, 概述了石墨烯的微观和宏观减摩机理, 分别为面外褶皱机理和类石墨的层间滑移机理。此外石墨烯优良的耐腐蚀性也有助于提升其在腐蚀工况下的减摩抗磨性能。在此基础上, 重点对各类石墨烯减摩抗磨涂层制备方法进行了详细介绍, 主要有分散滴涂法、化学气相沉积法、电沉积法等, 分析讨论了不同制备方法的优缺点, 由于电沉积法工艺简单且可控性好, 是极具发展潜力的石墨烯涂层制备方法。最后, 针对石墨烯减摩抗磨涂层制备和应用中的问题, 对石墨烯减摩抗磨涂层设计-制备-应用方向进行了展望, 提出了应重点从提升石墨烯分散稳定性、经济适用性、生产标准化、严苛工况适应性四个方面着手大力开展研究。

关键词: 石墨烯; 减摩抗磨涂层; 复合涂层; 共沉积; 经济适用性

中图分类号: TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0078-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.008



扫码查看文章讲解

Research Status of Graphene Friction Reduction and
Anti-wear Coating TechnologyLIU Zi-yi^{1a,2}, MA Guo-zheng^{1a}, XIAO Yi-feng², WANG Xiao-he³,
YU Tian-yang^{1a}, WANG Hui-peng⁴, WANG Hai-dou^{1a,1b}

(1. a. National Key Laboratory for Remanufacturing, b. National Engineering Research Center for Mechanical Product Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China; 2. School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Hunan Xiangtan 411105, China; 3. Hua Yin Weapon Test Centre in China, Shaanxi Huayin 714200, China; 4. School of Mechanical and Electrical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Jiangxi Ganzhou 341000, China)

ABSTRACT: The special crystal structure of graphene determines its excellent physical and chemical properties and has very

收稿日期: 2021-10-21; 修订日期: 2022-03-15

Received: 2021-10-21; Revised: 2022-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (52122508、52005511、52130509); 十四五预研项目 (80923010401)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52122508, 52005511, 52130509); the 14th Five-Year Plan (80923010401)

作者简介: 刘梓屹 (1997—), 男, 硕士研究生。

Biography: LIU Zi-yi (1997-), Male, Postgraduate.

通讯作者: 马国政 (1984—), 男, 博士。

Corresponding author: MA Guo-zheng (1984-), Male, Doctor.

引文格式: 刘梓屹, 马国政, 肖逸锋, 等. 石墨烯减摩抗磨涂层技术研究现状[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 78-87.

LIU Zi-yi, MA Guo-zheng, XIAO Yi-feng, et al. Research Status of Graphene Friction Reduction and Anti-wear Coating Technology[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 78-87.

important application prospects in the field of friction reduction and anti-wear of mechanical parts. In recent years, graphene has been widely used as an excellent solid lubricant for lubrication and wear reduction coatings. This paper reviews the preparation process of various types of graphene anti-wear lubricating coatings and looks into the future development of graphene anti-wear lubricating coatings.

This paper firstly briefly introduces the structural characteristics, physical properties and dispersion modification methods of graphene pointing out that the current dispersion modification methods are mainly physical and chemical dispersion methods. The physical dispersion method is to disperse the graphite flakes by mechanical shear force, and the chemical dispersion method is to modify the graphene molecules with functionalized functional groups, but they have the limitations of low dispersion efficiency and possible introduction of defects, respectively. Then, the microscopic and macroscopic friction reduction mechanisms of graphene are outlined, namely the puckering mechanism and the interlayer slip mechanism of graphite-like respectively. In addition the excellent corrosion resistance of graphene contributes to its friction reduction and anti-wear properties in corrosive service conditions.

On this basis, starting from the classification of graphene wear reduction and lubrication coating preparation process, we focus on the detailed introduction of various graphene friction reduction and anti-wear coating preparation methods, mainly the dispersive drop coating method, chemical vapor deposition method and electrodeposition method. The basic principles of each method are explained, and the advantages, disadvantages and application scope of each method are clarified. The dispersive drop coating method is to disperse graphene in a dispersion and apply the dispersion to the substrate by dropping or spraying, leaving a graphene film when the dispersion evaporates. This method has the advantages of simple preparation and low preparation cost, but the bonding force between the coating and the substrate is very low. The CVD method involves depositing a layer of graphene on a metal substrate (e.g., copper, nickel, etc.) when hydrogen and methane or other carbon-containing gases are passed through the metal substrate with catalytic effect under high-temperature argon conditions. The graphene film prepared by this method is flat and strongly bonded to the substrate, but it requires high substrate and equipment requirements, and the preparation cost is high. The electrodeposition method is mainly divided into the electrophoretic deposition method and the composite plating method. Electrophoretic deposition is the process of forming a layer of coating by moving the charged particles in the suspension to the opposite charged electrode under the influence of electric field; composite plating method is to disperse graphene in the plating solution, metal ions modify the graphene edges, graphene is deposited at the cathode under the action of electric field force, and metal ions are reduced at the cathode to achieve co-deposition. The electrodeposition method is a simple and controllable process, and is a highly promising method for graphene coating preparation.

Finally, in view of the problems in the preparation and application of graphene friction reduction and anti-wear coatings, the design-preparation-application direction of graphene friction reduction and anti-wear coatings is prospected, and the research should focus on four aspects: improving the stability of graphene dispersion, economic applicability, standardization of production, and adaptability to harsh working conditions.

KEY WORDS: graphene; anti-wear coating; composite coating; code position; economical applicability

机械系统中的摩擦磨损严重制约了工件的服役寿命, 制备优良的减摩抗磨涂层是非常有意义的。2004 年, 英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等^[1]用胶带在石墨上“撕扯”一层薄薄的石墨层, 并命名为石墨烯。此发现推翻了“二维晶体在有限温度下自由存在不符合热力学涨落规律”的认知, 震撼了整个物理界, 这两位科学家也因此获得了 2008 年诺贝尔物理学奖的提名^[2]。石墨烯有很好的减摩抗磨潜力, 它的高化学惰性、极高的强度以及低层间剪切力是其具有巨大减摩抗磨潜力的主要有利因素^[3]。石墨烯因为其极高的强度可以减少材料的磨损, 可作为一种润滑增强相添加在涂镀层中, 被广泛应用于武器装备、高铁运输、轴承传动等领域。

基于石墨烯作为宏观摩擦学涂层材料的优异特性与巨大潜力, 本文将针对石墨烯涂镀层技术的研究现状及发展方向展开较为全面的综述、分析与归纳, 以期促进石墨烯材料在减摩抗磨涂层领域的应用和发展。

1 石墨烯的结构特征及分散改性方法

1.1 石墨烯结构特征

石墨烯又称单层石墨片, 是指一层密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上的碳原子, sp^2 碳原子紧密堆积排列成二维结构, 与石墨的单原子层类似。Novoselov 等^[1]认为石墨烯薄膜是具有“微波状的单层结构”, 而并非“二维扁平结构”, 并将石墨烯单层结构的稳

定性归结于其在纳米尺度上的微观扭曲。自从 2004 年 Geim 发现了石墨烯后,全世界便开始大量开展对石墨烯及石墨烯复合材料的研究。

石墨烯是一种典型的零带隙半金属材料,电子能量与动量之间呈线性关系,石墨烯的 C—C 成键轨道和反键轨道在平面上完全对称分布,每个 π 轨道之间相互作用,形成一个巨大的共轭系统。石墨烯的理论比表面积高达 $2\,600\text{ m}^2/\text{g}^{[4]}$,具有突出的导热性能 $3\,000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{[5]}$ 和力学性能 $1\,060\text{ GPa}^{[6]}$,在室温下具有较高的电子迁移率 $15\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})^{[7]}$ 。

石墨烯现在主要通过机械剥离法^[3]、外延生长法^[8]、化学气相沉积法(CVD)^[9]、氧化还原法^[10]制备而成。不同的制备方法会导致石墨烯二维尺寸、表面形态、层间距不尽相同,引入的缺陷含量多少也不同,会导致物理化学性能有些许区别。

1.2 石墨烯分散改性方法

由于石墨烯具有优良的电导性、耐蚀性、润滑性等,近十年来引发各学者研究热潮。但是石墨烯由于比表面积大,层与层之间极易在范德华力的作用下发生不可逆团聚,严重影响石墨烯的性能并制约其在各行业的应用发展。为了提高石墨烯的分散效果,很多人进行了大量研究,各学者主要利用物理分散法、化学分散法进行分散。

1.2.1 物理分散法

物理分散法又分为机械分散法和超声分散法。机械分散法借助机械剪切力和强力搅拌方式将石墨粉或者石墨片分散而得到石墨烯。吴乐华等^[11]将纯净石墨粉和无水乙醇配合超声、离心等方式湿法球磨得到石墨烯分散液。机械剥离法分散石墨烯可以得到缺陷少、结构完整的石墨烯,但对试验设备要求高且生产效率低而不受欢迎。

超声分散法是借助超声的空化作用将膨胀石墨通过高能振荡的方式减弱石墨烯表面能,且高的剪切力克服膨胀石墨层间的范德华力,将石墨层与层分离,获得石墨烯分散液^[12]。有试验发现,随着超声时间的增长和功率的加大,可以提高剥离石墨烯的效率。Khan 等^[13-14]利用石墨粉为原料,在有机溶剂 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮)中超声处理 360 h,制备了质量浓度高达 1.2 mg/mL 的石墨烯分散液,单层石墨烯的产率可以达到 4%。现在用于石墨烯分散液的溶剂也多种多样,比如 DMF (N,N-二甲基甲酰胺)、异丙醇、甲醇、乙醇和水等^[15]。超声分散不存在氧化过程,很少在石墨烯中引入缺陷,但是效率不高、单层率很低且分散有效保存时间较短,所以并不是一种很理想的分散方式。

1.2.2 化学分散法

化学分散法即在石墨烯分子上用功能化的官能团进行分子修饰,是现阶段制备石墨烯功能分散液的主要方法,也是最具应用潜力的一种方法,主要分为共价分子改性和非共价分子改性。共价分子改性是通过在石墨烯边缘选择性地修饰和亲核取代特殊的官能团,使石墨烯具有亲水性边缘和疏水性表面^[16]。氧化还原法是制备石墨烯的最经典的方法,Tölle 等^[17]基于氧化还原法在还原过程中部分还原石墨烯,保留部分氧化石墨烯,使之在分散液中有很好的分散效果并实现量产。Wang 等^[18]采用一端为氨基的有机分子与氧化石墨烯表面的环氧基团发生亲和开环反应,得到了 ODA (十八烷基胺)共价键修饰的氧化石墨烯材料,该材料能很好地分散在有机溶剂中。虽然通过引入功能化官能团能提高分散能力,但同时也引入大量的缺陷,使石墨烯品质不佳,性能与理论相差甚远。图 1 是 Hummer 法制备氧化石墨烯,通过 H_2O_2 氧化使石墨烯边角处带含氧官能团。

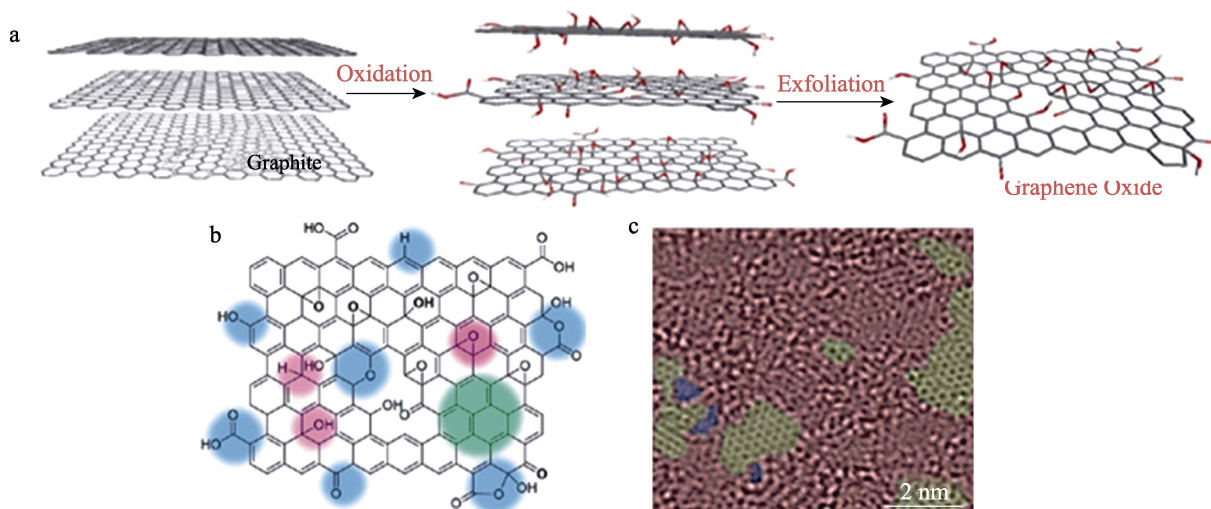


图 1 改良 Hummer 法制备氧化石墨烯 (a), 氧化石墨烯结构示意图 (b), 氧化石墨烯 HR-TEM 图 (c)^[19]
Fig.1 Preparation of graphene oxide by modified Hummers method (a), schematic diagram of graphene oxide structure (b), HR-TEM image of graphene oxide (c)^[19]

非共价改性属于物理反应, 即石墨烯的 π - π 键、范德华力、氢键、静电力等作用使石墨烯层与层之间相互排斥。Park 等^[20]使用 KOH 修饰石墨烯表面基团, 使石墨烯都带负电并相互排斥, 达到一个较好的分散效果。也有很多学者在石墨烯表面负载纳米粒子来增大石墨烯层间距, 减少石墨烯之间的范德华力, 从而减少石墨烯团聚^[21]。

虽然通过引入功能化官能团能提高分散能力, 但同时也引入大量的缺陷, 使石墨烯品质不佳, 性能与理论相差甚远。同时化学分散法分散的石墨烯中容易残留化学溶剂, 在涂层制备过程中对涂镀层会产生不利的影响。

石墨烯作为一种二维材料很容易因层间范德华力而发生不可逆团聚。石墨烯能否均匀稳定的分散是决定石墨烯涂层以及石墨烯复合涂层是否具有优良性能的决定因素。不管是物理分散法和化学分散法都存在较大的缺点, 这些缺点都极大限制了石墨烯用于大规模化应用, 所以研究一种既能使石墨烯稳定分散同时, 又不改变或略微改变石墨烯本征性能且符合绿色环保理念的分散技术是未来石墨烯应用研究的核心。物理法和化学法相结合是未来石墨烯分散技术的一种趋势, 其中非共价修饰因为直接改变石墨烯层间力且更加绿色环保, 所以更具发展潜力。

2 石墨烯减摩抗磨机理

石墨烯除了具有良好的热、电、光学和力学性能外, 还具有优良的润滑性能, 可以作为固体或胶体-液体润滑剂。石墨烯高的化学惰性、极高的强度和层间剪切力低是其优异的摩擦学行为的主要有利因素。

2.1 石墨烯微观减摩抗磨机理

Lee 等^[22]首次尝试将石墨烯的力学性质与其摩擦学特性联系起来, 测量了氮化硅 AFM 尖端对石墨烯和石墨的摩擦力。结果发现, 石墨烯和石墨的摩擦行为截然不同, 尽管这 2 种材料在形态学和化学结构上具有相同的表面。此外, 石墨烯的摩擦力也随着层数的增加而降低。之后, 越来越多的学者更加深入地研究不同层数石墨烯的摩擦机理。Filleter 等^[23-24]在 SiC 表面外延生长的单层/双层石墨烯, 发现单层石墨烯膜的摩擦力是双层石墨烯膜的 2 倍, 这不是因为结构、接触电位或横向接触硬度的差异, 而是因为不同层厚有不同的耗散机理。对于单层石墨烯膜, 电子-声子耦合产生的电子激励能够有效地阻尼晶格振动, 从而只能通过电子激励耗散大部分能量; 而双层石墨烯膜, 电子-声子耦合几乎消失, 因而未受阻尼的晶格振动增加了能量耗散, 从而使其比单层石墨烯膜具有更低的表面摩擦力^[24]。另外, Filleter 等^[25]还证实了外延生长的石墨烯膜能够进一步降低用于减摩抗

磨的 SiC 涂层的摩擦力, 并具有比块体石墨更低的摩擦力。

Lee 等^[26]借助 AFM/FFM 发现机械剥落的石墨烯的摩擦力与石墨烯-基底间的结合状态紧密相关, 并提出了面外褶皱理论。摩擦力还与基体结合力有关, 石墨烯摩擦力随层数的增加而减少的规律, 在结合力弱的基体上是存在的; 而在结合力强的基体上, 该规律受到了限制。当石墨烯与基底如 (SiO_2 或 Si) 结合力弱或石墨烯自支撑的表面的摩擦力随石墨烯层数的增加而减少; 石墨烯与基体结合力强 (如云母), 则石墨烯摩擦学性能不受层数的影响, 其摩擦性能与石墨相似。从纳米尺寸角度来说, 这种摩擦主要是由平面外变形的贡献, 即扫描尖端前面所谓的“起皱”机制, 如图 2 所示, 这增加了接触面积, 因此一旦石墨烯层数增加, 层间相互作用将起皱效应最小化, 从而减少摩擦。

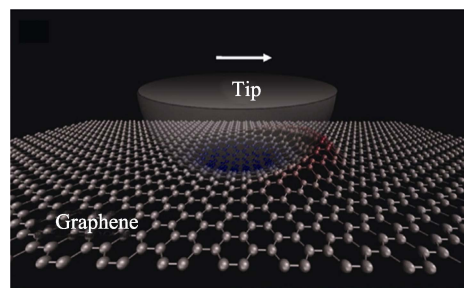


图 2 面外褶皱机理示意图^[3]

Fig.2 The schematic of puckering mechanisms^[3]

基体表面形貌与石墨烯摩擦力也有着很大的关系, Cho 等^[27]研究了石墨烯在不同基体 (SiO_2 、h-BN、块状石墨、云母) 的摩擦力。结果表明: 石墨烯在粗糙基体 SiO_2 上的摩擦力随层数的增加而减少, 当层数达到 5 层时便不再减少, 这是因为基体与膜不完全接触导致石墨烯褶皱效应增强; 而在平滑基体 h-BN 和块状石墨上的石墨烯摩擦力要小于前者。Dong 等^[28]通过分子动力学模拟了基体粗糙度对石墨烯摩擦力的影响。研究发现, 基底粗糙度会显著提高石墨烯的摩擦力, 由于褶皱效应, 其比光滑基底上的摩擦力要大几个数量级, 且石墨烯在粗糙基体上的层数越多, 摩擦力越小。

2.2 石墨烯宏观减摩抗磨机理

对石墨烯宏观上摩擦机理的研究目前还比较少, 弄清石墨烯宏观摩擦机理可以先从石墨开始了解。石墨作为一种宏观尺度的固体润滑剂, 已经得到了广泛的研究, 并在工业中应用了 40 多年^[29]。块状石墨 (石墨烯的一种来源) 在潮湿的环境中工作得最好, 但在惰性、干燥或真空环境^[29]不能减轻摩擦和磨损。其原因是水分子在石墨片之间插层, 使石墨更容易被剪切, 并提供低摩擦。此外, 以往的摩擦学研究表明,

石墨薄片在摩擦界面形成石墨涡旋^[30],这些涡旋有利于降低滑动界面的表面能并减少摩擦。

2011年, Kim等^[31]第一次尝试将石墨烯用作固体润滑剂进行研究。通过化学气相沉积法在铜和镍金属催化剂上生长后,转移到 SiO_2/Si 基底上的石墨烯薄膜具有优越的黏附性和摩擦特性。石墨烯薄膜有效地降低了黏附力和摩擦力,而几纳米厚的多层石墨烯薄膜与大块石墨相比,摩擦因数较低,证明了石墨烯作为固体润滑剂的可能。Berman等^[32-33]用乙醇超声分散石墨烯,得到低浓度石墨烯乙醇溶液(1 mg/L),然后沉积少量石墨烯溶液(SPG法)在钢板表面,只覆盖钢表面(总表面积的25%),就可以减少干氮和潮湿空气环境中的摩擦磨损。最后,通过拉曼光谱分析得到:石墨烯在滑动过程中,由于结构变形而转变为无序的石墨化结构,所以起到了类似于石墨的减摩效果。

3 石墨烯基减摩抗磨复合涂层制备方法

石墨烯应用于实际生产中应该谨遵高效、清洁、低碳、循环理念。石墨烯产品成本昂贵,这是石墨烯原材料成本高和产品制备成本高两方面导致的,这都制约了石墨烯产品的发展。2020年, Luong等^[34]通过在石英管两端通电使温度达到3 000 K以上,可以在任何含碳材料中分离出克量级的石墨烯,这将大大降低石墨烯生产成本。随着原料成本降低,石墨烯相关涂层产品也就迎来蓬勃发展。目前,制备石墨烯基减摩抗磨涂层与膜主要有分散滴涂法、化学气相沉积法、电沉积法等。

3.1 分散滴涂法

Berman等^[32-33]使用分散滴涂法,即先将石墨烯在乙醇中分散,然后涂抹在高度抛光的不锈钢基体和440C钢上,并在干燥的氮气环境下让乙醇蒸发。在这两种基体上都制备出结构稳定的石墨烯膜,在干燥和湿润的条件下表现出优良的润滑性能,石墨烯作为一种二维材料很容易在滑动接触界面上剪切,减轻摩擦;同时石墨烯也能减少摩擦腐蚀(Tribo-corrosion)中产生的氧化物和氮化物。Berman等^[35]还在金表面用分散滴涂法沉积一层石墨烯膜,并以Au/TiN为摩擦对副进行载流摩擦。结果表明:石墨烯薄片不仅减少了接触界面的摩擦和磨损(石墨烯/金与氮化钛的摩擦因数保持在0.15~0.3),而且可以稳定保持接触界面的低接触电阻。这为石墨烯打开了一个新的应用领域,用于滑动触点中电极的减摩导电涂层。Shi等^[36]对M2钢进行激光织构化处理,在表面制造了不同面积比的沟槽。随后,用含石墨烯的乙醇溶液滴在其表面,干燥形成石墨烯薄片。结果发现:在有石墨烯作为固体

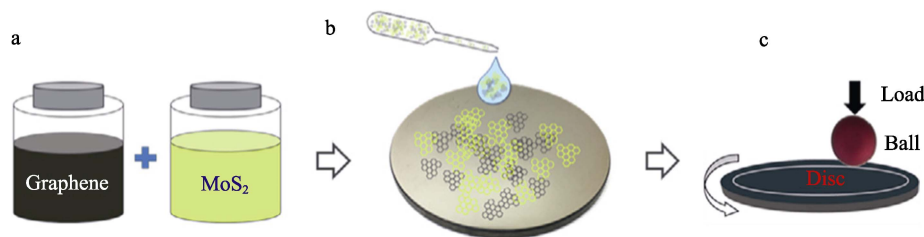
润滑剂的情况下,相比裸钢,在80个摩擦循环内磨损率下降了80%。这是因为剪切强度低的石墨烯沿滑动方向分布,堆积在基底上形成非晶基质,这种保护层可以防止钢在滑动过程中与钢直接接触;同时,微槽可以作为固体润滑剂储存层,在滑动界面提供石墨烯润滑剂。

二硫化钼作为一种新型的无机减摩二维材料,与石墨烯制备成复合涂层理论上可实现超润滑。石墨烯/二硫化钼复合涂层制备方法主要是通过将石墨烯和二硫化钼同时分散在分散液中,而后涂到基体表面,等分散液挥发后形成复合涂层。Mutyal等^[37]将二硫化钼和石墨烯以1:1比例混合分散在乙醇中,将复合分散液滴涂在440C钢基体上并在干燥氮气氛围中蒸发,如图3所示,得到1~8层厚的石墨烯/二硫化钼涂层,在与DLC销-盘磨损试验中表现出优良的减摩性能,无涂层、纯石墨烯和纯二硫化钼涂层的摩擦因数分别为0.292、0.114、0.218,而在相同试验条件下石墨烯/二硫化钼复合涂层的摩擦因数降至0.018。Meng等^[38]将二硫化钼和黏合剂粉末在石墨烯NMP分散液中分散,石墨烯/二硫化钼/黏合剂质量比为1:1:3;采用空气喷涂的方法将混合液喷涂到GCr15钢基体上,再用旋涂法在复合涂层上均匀涂抹航空润滑油,得到石墨烯-二硫化钼/油的固液润滑涂层。在低载摩擦下固液润滑涂层能进一步降低摩擦因数和磨损率,但是载荷过大时会破坏油膜且降低石墨烯/二硫化钼与基体附着力,从而使润滑性能减弱。Jiang等^[39]研究石墨烯/MoWS₄复合涂层在金属-金属界面的超润滑现象。先将石墨烯和MoWS₄分别分散在乙醇和NMP溶液中,之后先后在钢基板上喷涂石墨烯和MoWS₄分散液,重复4次得到石墨烯/MoWS₄复合涂层。其涂层在干氩环境下可实现钢的宏观超润滑,其平均摩擦因数约为0.008。石墨烯和二硫化钼作为具有巨大减摩潜力的两种二维材料,两者的复合涂层能实现超润滑,具有很好的发展前景。但是,对于两者协同润滑机理的认识还不够深刻,需要进一步的理论研究。除了二硫化钼,石墨烯还与其他无机化合物复合,制备成具有优良减摩性能的复合涂层。Wang等^[40]用类似的方法将石墨烯分散在碳酸钠溶液中得到石墨烯/碳酸钠悬浮液,之后滴涂在316不锈钢上得到石墨烯/碳酸钠复合涂层。结果发现,石墨烯/碳酸钠复合涂层能使干氮环境下钢-钢摩擦因数降低74%。

分散滴涂法是最常用于实验室中制备石墨烯及其复合涂层的方法,操作非常简单,很少引入缺陷能保证石墨烯本身优良的性能。但是,用该法制备的涂层与基体的结合力非常差,仅仅适用于实验室研究。

3.1.1 复合分散滴涂法

石墨烯分散在黏流态的高聚物之后通过浇筑、喷涂等方式将复合浆液转移到基体上,等浆液凝固就在

图 3 滴涂法制备石墨烯/二硫化钼超润滑涂层^[37]Fig.3 Preparation of graphene/MoS₂ disulfide superlubricated coatings by drop coating method^[37]

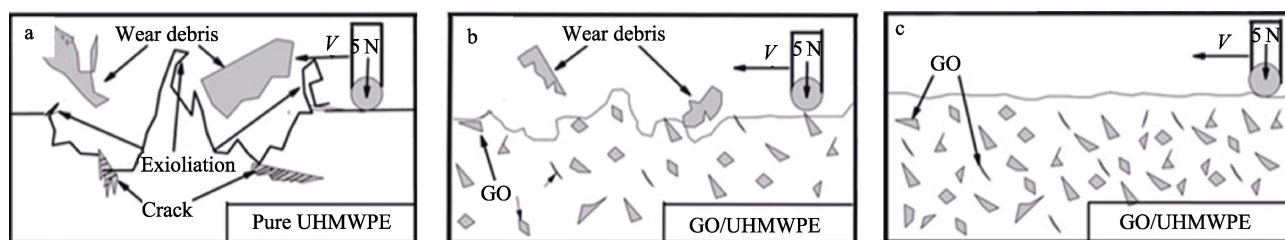
基体上形成高聚物/石墨烯复合涂层。该法和分散滴涂法的区别在于,分散溶液常用黏流态的高聚物,凝固后分散液保留并不蒸发掉。该法常用于制备高聚物/石墨烯复合涂层,以解决聚合物的力学、热学和摩擦学性能不足的问题,石墨烯族复合涂层磨损机制如图 4 所示。Shi 等^[41]在硬化钢上浇筑聚酰亚胺 (PI) 和聚酰亚胺/石墨烯 (PI/GP) 浆液,并在 100、200、300 °C 分别加热 1 h,保证 PI 基质与石墨烯充分交融。研究不同石墨烯含量的复合涂层在不同温度下的摩擦性能,得出结论:逐渐增加石墨烯可以减少摩擦,能提高在室温和高温下的耐磨性能。与纯 PI 涂层相比,PI/GP 复合涂层的摩擦因数降低 19%~29%,耐磨性提高 35%~78%,这是因为在摩擦表面有石墨烯颗粒起到滚动摩擦的作用,降低摩擦因数,从而减少磨损量。Zhang 等^[42]在 70 °C 条件下,往 E51 环氧树脂中添加不同含量的石墨烯,并在 60 °C 下加入固化剂,连续搅拌 10 min 并用乙醇稀释制得分散液,喷射到 GCr15 钢上固化 24 h,制备 30 μm 厚的环氧树脂/石墨烯复合涂层,并研究涂层在不同温度下的摩擦性能。得出结论:在室温下不同含量的石墨烯复合涂层相比纯环氧树脂涂层,摩擦因数降低 50%~78%,磨损量降低 57%~90%。在高温条件下,石墨烯复合涂层比纯环氧树脂涂层具有更好的减摩和耐磨性,摩擦因数、磨损量随着石墨烯含量的增加而降低。同时,含石墨烯复合涂层的摩擦因数和磨损率随着试验温度的升高而略有减小或增加。这种现象主要是由于表面形成了转移膜,抑制了巨大的热量和接触压力。用该法制备的高聚物/石墨烯复合涂层,石墨烯作为润滑相能阻碍、改变裂纹扩展,从而有效减少高聚物的磨损,起到减摩抗磨的作用。

陶瓷作为一种硬质无机化合物常用于耐磨涂层

材料,陶瓷和石墨烯复合既可以实现抗磨又可以实现减摩,将陶瓷与石墨烯分散在黏结剂中滴涂在基体上进行烧结,可提高涂层与基体的结合力。石墨烯与 ZnO^[43]、Si₃N₄/TiC^[44]、Si₃N₄^[45]、SiC^[46]等陶瓷材料,在高温下烧结形成的复合材料的摩擦性能有很大的提高。Da 等^[47]将氧化铝粉末、氧化锌粉末、石墨烯粉末球磨后加入到黏结剂中制备成溶胶,之后通过高压喷嘴喷涂到 A3 钢上,最后对材料进行热处理。石墨烯的加入能略微提高涂层的硬度,且断裂韧性明显提高。在室温和 200 °C 下随着石墨烯含量的增加,涂层的摩擦因数随之降低,磨损率在石墨烯含量为 0.75% (质量分数) 时达到最低。

3.1.2 自组合法 (SA)

Wu 等^[49]基于 Marangoni 效应的独特自组装技术在硅基体表面制备大面积石墨烯薄膜,如图 5 所示。在 Si/Si₃N₄ 摩擦对副中往复摩擦时,有石墨烯润滑层添加可以使摩擦因数降低至 0.09;并研究了不同厚度的石墨烯层对对磨副摩擦因数的影响,随着转移次数的增加 (即厚度增加),摩擦因数随之降低,最低可达到 0.07,当转移次数超过 4 次后便不再降低。Mura 等^[50]先利用石墨^[47]的电化学剥离方法制备了少层石墨烯薄片,然后再分散在二甲基甲酰胺中,石墨烯薄片溶液被进一步离心,以去除不需要的副产品和厚石墨颗粒,之后用乙醇分散并添加到超纯水中,在高聚物 ABS 和 PC-ABS 上蒸发。由于马兰戈尼效应在 ABS 表面形成超薄石墨烯薄膜,并对其摩擦性能研究。结果表明,石墨烯能大大降低 ABS 与对磨副的摩擦因数。Chen 等^[51]将羟基化的硅基体先后浸泡在 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APS) 溶液 0.5 h、80 °C 条件下氧化石墨烯 (GO) 溶液 12 h、室温下低聚物酸氟化物 (HOAF) 和全氟聚醚 (PFPE) 溶液 24 h,通

图 4 石墨烯族纳米复合材料磨损机制^[48]Fig.4 Graphene family nanocomposites wear mechanism^[48]

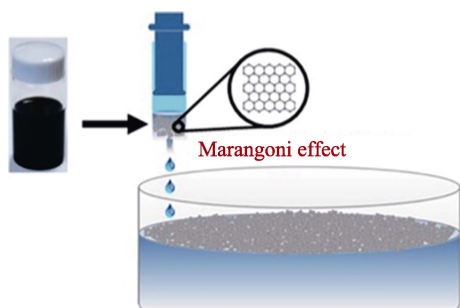


图5 自组装法制备石墨烯涂层^[49]
Fig.5 Preparation of graphene coatings
by self-assembly method^[49]

过化学自组装法在硅基体上分别得到 APS-GO-HOAF 和 APS-GO-PEPE 复合润滑涂层。并在不同载荷下进行摩擦磨损试验 (0.2、0.4、0.5、1、2 N), 得出结论: 最内层的 APS 作为与硅片的胶合层, GO 作为负载层的协同作用层, 最外层的 HOAF 作为润滑层, 具有极佳的减摩性能。摩擦因数比仅有 APS 膜的 Si 基体大大降低, 薄膜摩擦寿命也有大幅度提高。

该法与分散滴涂法类似, 涂层与基体只靠范德华力结合, 结合力差, 仅适用于实验室研究。

3.2 化学气相沉积法 (CVD)

化学气相沉积法制备石墨烯涂层, 是将氢气和甲烷或其他含碳气体在高温氩气条件下通过具有催化作用的金属基底 (如铜、镍等) 时在金属基底上沉积一层石墨烯, 而且 95% 以上都是单层石墨烯^[52], 如图 6 所示。Tripathi 等^[53]成功地在灰铸铁上用 CVD 法制备了均匀、致密的石墨烯膜并对其耐磨性进行研究。结果表明, 石墨烯涂层样品与裸基体相比, 石墨烯涂层样品的摩擦因数减少约 53%, 而对于样品和球的磨损, 耐磨损性分别增加了 2 倍和 5 倍; 同时, 石墨烯涂层样品的磨痕中 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 含量少, 这是因为石墨烯可以抑制摩擦腐蚀从而减少磨损, 这一点和 Berman 等^[32-33]的结论一致。石墨烯在摩擦过程中受应力作用而转化成纳米石墨粒, 进一步减小摩擦。Singh 等^[54-55]直接在 GCr15 轴承钢上镀镍层并进行热化学气相沉积来生长石墨烯薄膜, 并对比钢/钢、

镍钢/钢、石墨烯镍钢/钢 3 组对磨副摩擦磨损情况, 得出结论: 在 800 个摩擦循环内, 有石墨烯薄膜可以使平均摩擦因数降低至 0.15, 对钢起到很好的保护作用。

CVD 法制备的石墨烯薄膜均匀致密, 与基体结合很好, 石墨烯单层率高, 能表现出石墨烯原本的优良特性。CVD 法制备石墨烯薄膜最大的瓶颈是对基体要求高, 其基体必须是具有催化作用的金属 (铜、镍等) 或在原基体表面涂镀一层铜或镍。

3.3 电沉积法

3.3.1 电泳沉积法

电沉积法主要分为电泳沉积法^[56]和复合镀法。电泳沉积法是在电场的影响下, 悬浮液中的带电粒子向相反带电的电极移动形成一层涂层的过程。不同的电泳沉积条件, 如电泳电压、沉积时间、分散剂、电极尺寸比等, 都会对石墨烯的结构以及涂层的厚度、致密度等产生很大的影响。洪红等^[57-59]在不同的电压和不同的沉积时间下, 在 Si 基底上沉积了 10~60 μm 厚的石墨烯涂层, 并在不同的载荷 (1~9 N) 下进行摩擦磨损试验。结果表明: 硅基体表面摩擦因数为 0.6, 有石墨烯涂层的硅基体的表面摩擦因数降至 0.1; 相比于高压条件, 在低压 (15~60 V) 条件下, 电泳制备的石墨烯涂层的微观结构更加致密, 石墨烯减摩润滑作用更加明显。Qiang 等^[60]通过电泳沉积的方法在 Si 基底沉积了石墨烯量子点涂层 (GQDCs), 用不同的沉积电压 (20、25、30、40、45 V) 沉积 1.5 h, 得到致密、平坦的 GQDCs 涂层, 并做摩擦磨损测试。摩擦学测量表明, 与裸 Si 基底相比, 最佳 GQDC 样品的摩擦因数和磨损体积明显减小。

3.3.2 复合镀法

复合镀法最常用于石墨烯/金属复合涂层的制备, 将石墨烯分散在镀液中, 金属离子修饰石墨烯边角, 石墨烯在电场力的作用下在阴极沉积, 金属离子在阴极还原实现共沉积。金属镍涂层有很好的耐磨效果, 石墨烯有很优良的减摩润滑效果, 制备石墨烯/镍复合涂镀层用于实际工况具有很好的发展前景。

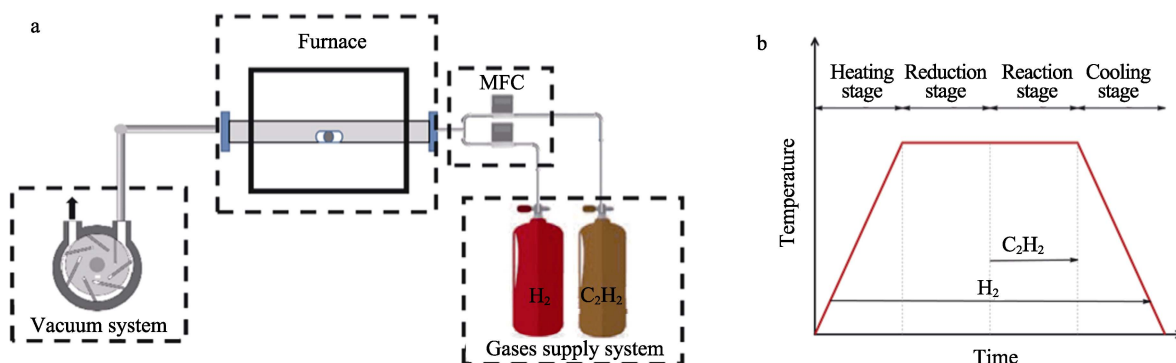


图6 CVD 法制备石墨烯薄膜^[55]
Fig.6 Preparation of graphene thin film by CVD method^[55]

Cieřlak 等^[61]将石墨烯粉末添加在镀镍液中并进行机械搅拌, 然后再以碳钢为阴极, 石墨为阳极施加电压实现复合涂层电沉积。石墨烯的加入能提高纯镍涂层的耐磨性。Xiang 等^[62]与 Cieřlak 等不同的是通过一步电沉积法在 304 不锈钢上制备了镍-石墨烯复合涂层, 石墨烯制备和沉积一步完成。该课题组将 2 cm 厚的石墨板插在镀镍液中, 以 10 A/cm^2 电流密度进行电剥离 24 h, 然后再以 304 不锈钢基板为阴极, 石墨板为阳极并施加电压实现镍-石墨烯共沉积, 实现一步制备复合涂层, 如图 7 所示。由于石墨烯可以阻止镍晶粒增长起到细化晶粒的作用, 可以显著提高涂层的显微硬度及耐磨性。同时, 复合涂层的摩擦因数相比纯镍涂层也降低 60%, 进一步提高涂层的润滑性。Van Hau 等^[63]在不同时间内球磨石墨烯得到不同尺寸的石墨烯, 并在镀镍液中机械搅拌混合, 探究石墨烯尺寸对复合涂层摩擦性能的影响。得出结论: 随着石墨烯尺寸的减小, 复合涂层的磨损率进一步减少, 球磨 5 h, 石墨烯/镍涂层的磨损量比纯镍涂层降低 15.9%。

Mai 等^[64]提出了一种由铜-乙二胺四乙酸复合物和氧化石墨烯片组成的无表面活性剂胶体溶液, 用于电沉积制备石墨烯/铜复合涂层。阴离子 $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{EDTA}]^{2-}$

复合物与带负电荷的氧化石墨烯片稳定共存, 促进了电化学还原和在铜基质中的均匀分散。之后, 在基体还原成石墨烯/铜复合涂层从而实现共沉积, 并研究了复合涂层的摩擦性能。得出结论: 不同含量的石墨烯/铜复合涂层的摩擦因数比纯铜涂层降低 35%~40%。Wang 等^[65]直接将氧化石墨烯分散在硫酸铜/稀硫酸水溶液中, 并通过直流电源成功制备具有优良减摩效果的石墨烯/铜复合涂层。Toosinezhad 等^[66-67]在 St37 钢上通过电沉积方法制备了 50 μm 厚的石墨烯/钴复合涂层, 最佳配比复合涂层的显微硬度比纯钴涂层提高 0.6 倍, 摩擦因数也低于纯钴涂层。

电沉积法的特点是工艺简单、可有效控制涂层厚度且能在复杂形状基材上成功制备涂层, 只要是导电基体都可以用该法制备石墨烯涂层。电沉积法是制备石墨烯涂层最具有潜力的方法, 在未来可以实现工业生产, 用于微电子机械系统、滑动电接触工况, 也可以用于内孔涂层的制备。在未来实际应用过程中, 应该更加注重生产流程标准化, 从石墨烯分散程度、药物用量、制备设备、制备方法工艺、废水处理、安全环保等需要一系列的行业标准来规范实行。产品质量, 如表面粗糙度、滑动摩擦因数、磨损率、寿命, 也都应该有更加详细的标准来规范生产。

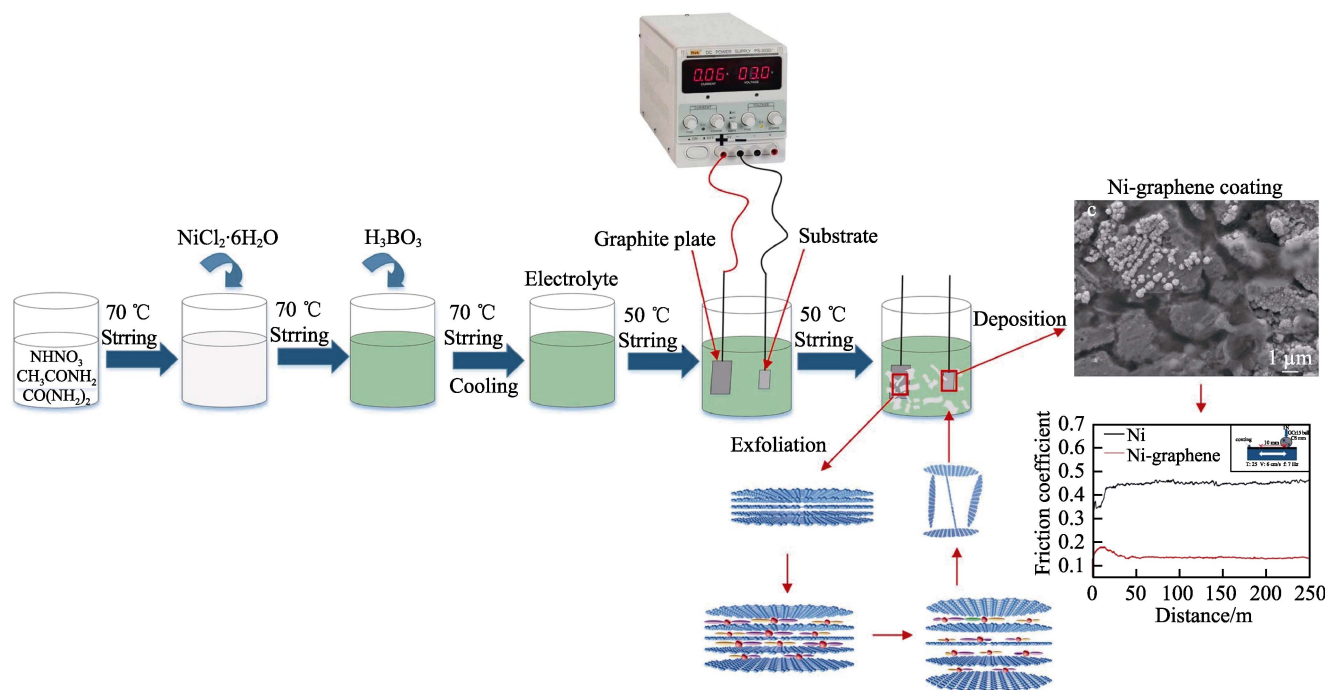


图 7 一步共沉积法制备石墨烯/镍复合涂层^[62]

Fig.7 Preparation of graphene/Ni composited coatings by one-step co-deposition^[62]

4 结语

石墨烯优良的物理、化学、机械性能使其在减摩抗磨领域有很好的应用前景。目前, 面向摩擦工程应用的石墨烯涂层制备方法主要包括分散滴涂法、复合

分散滴涂法、自组装法、化学气相沉积法、电沉积法等。但总体来看, 石墨烯涂层的工业应用还不够广泛, 石墨烯及石墨烯复合减摩抗磨涂层的应用不仅仅只是用于简单的工况条件下, 更应该加强在极端严苛和特殊工况下的研究, 比如超高速滑动电接触导轨/电枢涂层应用、极高温/低温转子涂层、海洋耐腐蚀耐

磨涂层、轴承低速重载润滑涂层、空间环境下的摩擦副涂层等。笔者认为,应重点从如下几个方面着手,大力推进石墨烯减摩抗磨涂层材料的研究与应用:提升石墨烯分散稳定性、增加经济适用性、规范生产标准、提升工况适用性。随着进一步的深入研究和技术的成熟,石墨烯减摩抗磨涂层在未来将有更广泛的应用。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] 徐秀娟, 秦金贵, 李振. 石墨烯研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(12): 2559-2567.
XU Xiu-juan, QIN Jin-gui, LI Zhen. Research Advances of Graphene[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(12): 2559-2567.
- [3] BERMAN D, ERDEMIR A, SUMANT A V. Graphene: A New Emerging Lubricant[J]. *Materials Today*, 2014, 17(1): 31-42.
- [4] DU Xu, SKACHKO I, BARKER A, et al. Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(8): 491-495.
- [5] CHAE H K, SIBERIO-PÉREZ D Y, KIM J, et al. A Route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystals[J]. *Nature*, 2004, 427(6974): 523-527.
- [6] XU Xiu-juan, HUANG Jing, LI Ji-jun, et al. A Graphene Oxide-Based AIE Biosensor with High Selectivity Toward Bovine Serum Albumin[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(45): 12385-12387.
- [7] ZHANG Yuan-bo, TAN Yan-wen, STORMER H L, et al. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene[J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 201-204.
- [8] BERGER C, SONG Zhi-min, LI Tian-bo, et al. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route Toward Graphene-Based Nanoelectronics[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(52): 19912-19916.
- [9] MATTEVI C, KIM H, CHHOWALLA M. A Review of Chemical Vapour Deposition of Graphene on Copper[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(10): 3324-3334.
- [10] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [11] 吴乐华, 吴其胜, 许文. 干湿球磨法制备石墨烯及其摩擦性能表征[J]. *材料科学与工程学报*, 2014, 32(5): 678-681, 740.
WU Le-hua, WU Qi-sheng, XU Wen. Preparation and Tribological Properties of Graphene by Dry and Wet Ball Milling[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2014, 32(5): 678-681, 740.
- [12] 李泽民, 王胜民, 赵晓军, 等. 石墨烯在涂镀层防腐领域的应用研究及进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(1): 154-162.
LI Ze-min, WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, et al. Application and Development of Graphene in the Field of Coating-Plating Corrosion Protection[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(1): 154-162.
- [13] KHAN U, O'NEILL A, LOTYA M, et al. High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene[J]. *Small*, 2010, 6(7): 864-871.
- [14] KHAN U, PORWAL H, O'NEILL A, et al. Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2011, 27(15): 9077-9082.
- [15] PAREDES J I, VILLAR-RODIL S, MARTÍNEZ-ALONSO A, et al. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2008, 24(19): 10560-10564.
- [16] 王敬锋, 林琳, 何丹农. 石墨烯分散液的制备以及应用前景[J]. *材料导报*, 2018, 32(S2): 102-106, 125.
WANG Jing-feng, LIN Lin, HE Dan-nong. Preparation and Application Perspective of Graphene Dispersion[J]. *Materials Review*, 2018, 32(S2): 102-106, 125.
- [17] TÖLLE F J, FABRITIUS M, MÜLHAUPT R. Emulsifier-Free Graphene Dispersions with High Graphene Content for Printed Electronics and Freestanding Graphene Films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(6): 1136-1144.
- [18] WANG Shuai, CHIA P J, CHUA L L, et al. Band-Like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(18): 3440-3446.
- [19] SU Chen-liang, LOH K P. Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(10): 2275-2285.
- [20] PARK S, AN J, PINER R D, et al. Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(21): 6592-6594.
- [21] 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*, 2013, 27(19): 34-38, 47.
QIAO Yu-lin, ZHAO Hai-chao, CUI Qing-sheng, et al. Research Progress in Composite Materials of Nanoparticles Loaded on Graphene[J]. *Materials Review*, 2013, 27(19): 34-38, 47.
- [22] LEE Chang-gu, WEI Xiao-ding, LI Qun-yang, et al. Elastic and Frictional Properties of Graphene[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2009, 246(11-12): 2562-2567.
- [23] FILLETTER T, MCCHESENEY J L, BOSTWICK A, et al. Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(8): 086102.
- [24] 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.
- [25] FILLETTER T, BENNEWITZ R. Structural and Frictional Properties of Graphene Films on SiC(0001) Studied by Atomic Force Microscopy[J]. Physical Review B, 2010, 81(15): 155412.
- [26] LEE Chang-gu, LI Qun-yang, KALB W, et al. Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets[J]. Science, 2010, 328(5974): 76-80.
- [27] CHO D H, WANG Lei, KIM J S, et al. Effect of Surface Morphology on Friction of Graphene on Various Substrates[J]. Nanoscale, 2013, 5(7): 3063-3069.
- [28] DONG Ya-lin. Effects of Substrate Roughness and Electron-Phonon Coupling on Thickness-Dependent Friction of Graphene[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47(5): 055305.
- [29] BRYANT P J, GUTSHALL P L, TAYLOR L H. A Study of Mechanisms of Graphite Friction and Wear[J]. Wear, 1964, 7(1): 118-126.
- [30] SPREADBOROUGH J. The Frictional Behaviour of Graphite[J]. Wear, 1962, 5(1): 18-30.
- [31] KIM K S, LEE H J, LEE Chang-gu, et al. Chemical Vapor Deposition-Grown Graphene: The Thinnest Solid Lubricant[J]. ACS Nano, 2011, 5(6): 5107-5114.
- [32] BERMAN D, ERDEMIR A, SUMANT A V. Reduced Wear and Friction Enabled by Graphene Layers on Sliding Steel Surfaces in Dry Nitrogen[J]. Carbon, 2013, 59: 167-175.
- [33] BERMAN D, ERDEMIR A, SUMANT A V. Few Layer Graphene to Reduce Wear and Friction on Sliding Steel Surfaces[J]. Carbon, 2013, 54: 454-459.
- [34] LUONG D X, BETS K V, ALGOZEEB W A, et al. Gram-Scale Bottom-up Flash Graphene Synthesis[J]. Nature, 2020, 577(7792): 647-651.
- [35] BERMAN D, ERDEMIR A, SUMANT A V. Graphene as a Protective Coating and Superior Lubricant for Electrical Contacts[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(23): 231907.
- [36] SHI Zhen, SHUM P, WASY A, et al. Tribological Performance of few Layer Graphene on Textured M2 Steel Surfaces[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 296: 164-170.
- [37] MUTYALA K C, WU Y A, ERDEMIR A, et al. Graphene - MoS₂ Ensembles to Reduce Friction and Wear in DLC-Steel Contacts[J]. Carbon, 2019, 146: 524-527.
- [38] MENG Fan-ming, HAN Hua-li, MA Zhi-fei, et al. Effects of Aviation Lubrication on Tribological Performances of Graphene/MoS₂ Composite Coating[J]. Journal of Tribology, 2020, 143(3): 1-25.
- [39] JIANG Bang-zheng, ZHAO Zhi-cheng, GONG Zhen-bin, et al. Superlubricity of Metal-Metal Interface Enabled by Graphene and MoWS₄ Nanosheets[J]. Applied Surface Science, 2020, 520: 146303.
- [40] WANG Long, TIEU A K, HAI Guo-juan, et al. Na₂CO₃ and Graphene Nanocomposites Toward Efficient Lubrication[J]. Carbon, 2021, 177: 138-150.
- [41] ROY A, MU Li-wen, SHI Yi-jun. Tribological Properties of Polyimide-Graphene Composite Coatings at Elevated Temperatures[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 142: 105602.
- [42] ZHANG Yan-chao, ZHANG Dong-ya, WEI Xian, et al. Enhanced Tribological Properties of Polymer Composite Coating Containing Graphene at Room and Elevated Temperatures[J]. Coatings, 2018, 8(3): 91.
- [43] REN Bai-jing, GAO Liang, BOTAOXIE, et al. Tribological Properties and Anti-Wear Mechanism of ZnO@graphene Core-Shell Nanoparticles as Lubricant Additives[J]. Tribology International, 2020, 144: 106114.
- [44] ZHANG Jing-bao, ZHANG Jing-jie, XIAO Guang-chun, et al. Orientational Effect of Graphene on the Friction and Wear Behavior of Si₃N₄/TiC Based Composite Ceramic Tool Materials[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 3550-3557.
- [45] TAPASZTÓ O, BALKO J, PUCHY V, et al. Highly Wear-Resistant and Low-Friction Si₃N₄ Composites by Addition of Graphene Nanoplatelets Approaching the 2D Limit[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 10087.
- [46] LLORENTE J, ROMÁN-MANSO B, MIRANZO P, et al. Tribological Performance under Dry Sliding Conditions of Graphene/Silicon Carbide Composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(3): 429-435.
- [47] BIAN Da, XU Rong-li, GUO Yong-xin, et al. Tribological Behavior of Graphene Reinforced Chemically Bonded Ceramic Coatings[J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 4526-4531.
- [48] TAI Zhi-xin, CHEN Yuan-feng, AN Ying-fei, et al. Tribological Behavior of UHMWPE Reinforced with Graphene Oxide Nanosheets[J]. Tribology Letters, 2012, 46(1): 55-63.
- [49] WU Pu, LI Xin-ming, ZHANG Chen-hui, et al. Self-Assembled Graphene Film as Low Friction Solid Lubricant in Macroscale Contact[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(25): 21554-21562.
- [50] MURA A, ADAMO F, WANG Hao-zhe, et al. Investigation about Tribological Behavior of ABS and PC-ABS Polymers Coated with Graphene[J]. Tribology International, 2019, 134: 335-340.
- [51] CHEN Hai-jie, BA Zhao-wen, QIAO Dan, et al. Study on the Tribological Properties of Graphene Oxide Composite Films by Self-Assembly[J]. Tribology International, 2020, 151: 106533.
- [52] LI Xue-song, CAI Wei-wei, AN J, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils[J]. Science, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [53] TRIPATHI K, GYAWALI G, LEE S W. Graphene Coating via Chemical Vapor Deposition for Improving Friction and Wear of Gray Cast Iron at Interfaces[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(37): 32336-32351.