

摩擦界面原位摩擦诱导一元醇向无定形碳转变及其减摩耐磨特性¹

张仁辉*, 刘宇航

(华东交通大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌, 330013)

摘要: 为了探究甲醇、异丙醇在相同载荷、不同转速工况下的润滑性能, 重点探究了转速对甲醇、异丙醇润滑性能的影响。利用四球摩擦磨损试验机测定了甲醇、异丙醇在 98 N, 400 r/min、500 r/min 和 600 r/min 耦合工况下的摩擦学性能。摩擦测试实验结果表明: 对于甲醇润滑体系, 随着转速的增加, 磨合期明显缩短, 在 500 r/min 下摩擦体系显示最小的磨斑直径, 摩擦体系的低摩擦磨损性能归因于氧化钨 (WO₂ 和 WO₃)、甲醇、摩擦诱导的无定形碳、摩擦对偶四者形成的“微轴承”的作用; 对于异丙醇润滑体系, 随着转速的增加, 摩擦系数基本保持恒定, 磨斑直径随着转速的增加先减小后增加, 在 500 r/min 下摩擦体系显示最小的磨斑直径, 摩擦体系的优异摩擦学性能主要归因于摩擦诱导形成的具有润滑作用的无定形碳。结合光学显微镜、拉曼光谱、透射电子显微镜等表征方法, 对甲醇、异丙醇的润滑机理进行了系统探究。研究结果可为醇基物质在精密设备领域的应用提供了参考。

关键词: 摩擦诱导; 无定形碳; 润滑; 甲醇; 异丙醇

中图分类号: TH117.1

文献标识码: A

In-situ friction induced transformation of monoalcohols to amorphous carbon and its friction-reducing and wear-resistant properties

ZHANG Renhui, LIU Yuhang

(School of Materials Science and Engineering, East China JiaoTong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: In order to investigate the lubricity of methanol and isopropanol under the same load and the different rotational speed, and the effect of rotational speed on the lubricity is mainly emphasize investigated. The tribological properties of methanol and isopropanol under 98 N and 400, 500 and 600 r/min are conducted using four-ball wear machine. The experimental results show that in terms of lubrication system of methanol, the run-in stage is shortened with increasing rotational speed, and the

¹基金项目: 江西省自然科学基金面上项目 (20224BAB204048)

*通讯作者: 张仁辉, E-mail:3067@ecjtu.edu.cn

smallest wear scar diameter is obtained at 500 r/min. The low friction and wear is attributed to the micro-bearing consisting of tungsten oxide (WO_2 and WO_3), methanol, friction-induced amorphous carbon and tribo-pairs. In terms of the lubrication system of isopropanol, friction coefficient is kept the constant with increasing the rotational speed, but the wear scar diameter initially decreases and then increases with increasing rotational speed, and the smallest one is obtained at 500 r/min. The excellent tribological performance of the tribosystem is assigned to the effect of amorphous carbon with lubricity that induced by tribochemistry. Combination of optical microscope, Raman spectra, transition electron microscope, the lubrication mechanism of methanol and isopropanol is well investigated. The research results can provide references for the application of alcohols in the field of precision equipment.

Key words: Friction-induced; Amorphous carbon; Lubricity; Methanol; Isopropanol

0 引言

摩擦磨损一直是机械系统及工业领域最常见的物理现象,也是导致能量损耗和机械设备失效的重要原因。据统计,全球约 1/3 的一次能源因摩擦而消耗,大约 80% 的机器零部件失效因磨损造成。我国在 2014 年因摩擦磨损造成的经济损失达 31800 亿元,约占当年国内生产总值的约 5%^[1]。润滑材料被认为是降低摩擦磨损的最佳手段,润滑材料按物理状态和特性可以划分为液体润滑剂、半固体润滑剂和固体润滑剂三类。液体润滑材料诸如酸溶液、纳米流体等^[2, 3]显示出优异的减摩耐磨特性,但是绿色环保等方面存在明显的劣势,然而兼具绿色环保、长效润滑和节能等特性的醇类物质弥补了当今润滑剂不环保的缺陷,贴近当今绿色摩擦学的发展理念。Montgomery 和 Kajdas 等报道了醇分子在滑动金属界面间易经摩擦化学反应形成减摩耐磨物质,致使摩擦体系展现出优异的摩擦学性能^[4,5]。基于此,雒建斌院士等报道在醇润滑下摩擦体系展示超润滑性能^[6,7],超润滑性能归因于摩擦诱导形成的易剪切羟基化摩擦界面的作用。正如我们之前的研究成果报道的结果一样:“摩擦诱导形成的润滑物质密切影响摩擦体系的摩擦学性能^[8]。”除此之外,载荷和转速被认为是摩擦诱导形成碳基润滑物质的重要因素^[9-11]。基于此,我们对一元醇、二元醇和三元醇在高载高转速下的摩擦磨损性能进行了系统研究,研究结果显示摩擦诱导形成的石墨烯具有优异的减摩耐磨特

性^[12-14]。

本文系统研究了低载、低速工况下醇基物质的润滑性能，研究发现摩擦诱导形成的碳基润滑物质在稳定摩擦系数方面具有重要作用，本研究为醇基物质在低速、低载机械设备领域的应用提供必要的理论支持和参考。

1 实验

1.1 实验原料

甲醇、异丙醇均为分析纯，购买于阿拉丁试剂网。摩擦副为直径 10 mm 的 YG8 硬质合金球，表面粗糙度小于 0.02 μm 。YG8 硬质合金球的主要物理化学性能见文献^[15]。

1.2 实验设备与方法

四球摩擦磨损试验机 (MRS-1J) 表征摩擦体系的摩擦磨损性能，载荷为 98 N，转速为 400, 500 和 600 r/min，蠕动泵以 0.05 mL/s 的恒定速率将甲醇、异丙醇溶剂补给至摩擦油盒中，力学传感器实时测量和记录摩擦数据。测试温度恒定在 $(25 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C})$ 左右。

1.3 性能测试与表征

拉曼光谱由 LabRam HR800 Jobin-Yvon 型光谱仪测定，激发波长为 532 nm，数据采集时间为 30 s。磨斑光学照片由光学显微镜测定 (AOSVI: M230-3M50)，摩擦诱导形成的固体物质的微观结构由 TF20 型透射电子显微镜 (TEM) 进行表征。

2 结果与讨论

2.1 摩擦磨损性能

前期我们探讨了甲醇、异丙醇在 1450 r/min 转速下的摩擦体系的减摩耐磨性能，摩擦诱导产物显示出润滑增效的作用，有效地降低了摩擦体系的摩擦磨损^[12-16]。为了探究在相同载荷和低转速 (400, 500 和 600 r/min) 下甲醇、异丙醇润滑下的摩擦体系的摩擦学行为，相应的摩擦系数如图 1 所示，在转速为 400 r/min 时，摩擦体系的摩擦系数具有较大波动，且磨合期较长，摩擦测试 1000 s 后摩擦系数达到稳定状态，稳定摩擦系数约为 0.12，当转速增加到 500 和 600 r/min 时，摩擦体系的摩擦系数较平稳，滑动 900 s 后摩擦系数达到稳定状态，稳定摩擦系数约为 0.08。说明适当的增加转速有利于降低摩擦体系的摩擦系数。

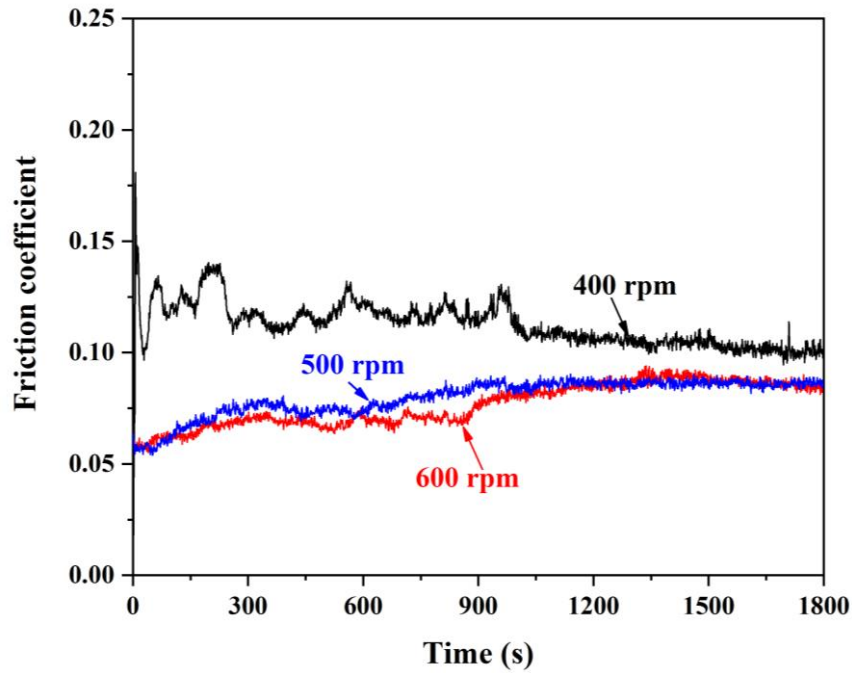


图 1 摩擦体系在载荷为 98 N、转速为 400，500 和 600 r/min 和甲醇为润滑剂下的摩擦系数图

Fig. 1 Friction coefficient of tribosystem sliding in methanol at load and rotational speed of 98 N, 400, 500 and 600 r/min

图 2 为摩擦体系在载荷为 98 N、转速为 400，500 和 600 r/min 下和甲醇润滑下的磨斑直径光学照片图，由图所知，400，500 和 600 r/min 转速下的磨斑直径分别为 54.66，25.56 和 44.81 μm 。说明增大转速在一定程度上有助于降低磨斑直径，当转速设定为 500 r/min 时，摩擦体系的磨斑直径最小，说明在此转速下摩擦体系具有最优的抗磨性能。

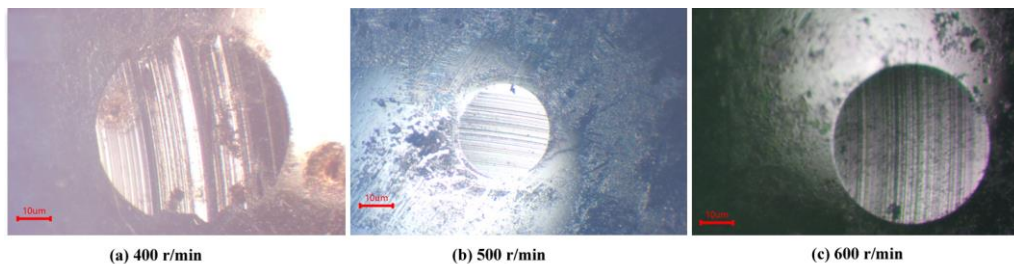


图 2 摩擦体系在载荷为 98 N、转速为 (a) 400，(b) 500 和(c) 600 r/min 和甲醇为润滑剂下的磨斑直径光学照片

Fig. 2 Optical images of wear scars sliding in methanol at load and rotational speed of 98 N, (a) 400, (b) 500 and (c) 600 r/min

在相同载荷、不同转速下，为了探究异丙醇为润滑剂下的摩擦体系的摩擦学磨损性能，对应的摩擦系数曲线和磨斑直径如图 3、图 4 所示，与甲醇润滑不同的是：三种转速下的磨合期都较短，都能快速达到稳定摩擦系数，稳定摩擦系数约为 0.075。对应的磨斑直径光学照片如图 4 所示，与甲醇润滑相同的是：500 r/min 转速下磨斑直径最小 (33.15 μm)，400 和 600 r/min 转速下的磨斑直径分别为 52.63 和 42.11 μm 。同样说明在 500 r/min 转速下摩擦体系具有最好的减摩耐磨性能。图 4 显示随着转速的逐渐增大磨斑表面出现大量黑色物质，当转速为 600 r/min 时磨斑表面出现大量的黑色物质，磨斑直径的增大与大量黑色物质的生成有直接关系。

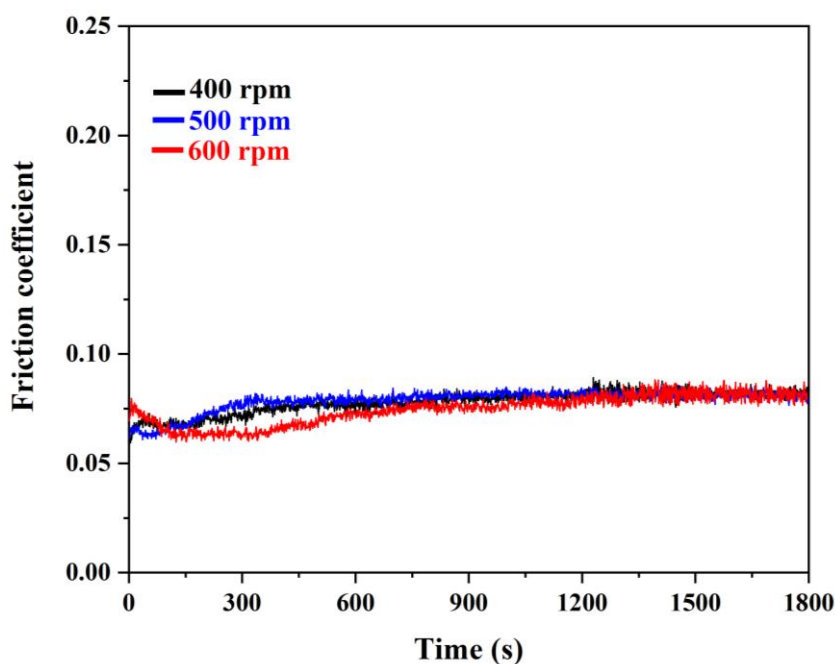


图 3 摩擦体系在载荷为 98 N、转速为 400，500 和 600 r/min 和异丙醇为润滑剂下的摩擦系数图

Fig. 3 Friction coefficient of tribosystem sliding in isopropanol at load and rotational speed of 98 N, 400, 500 and 600 r/min

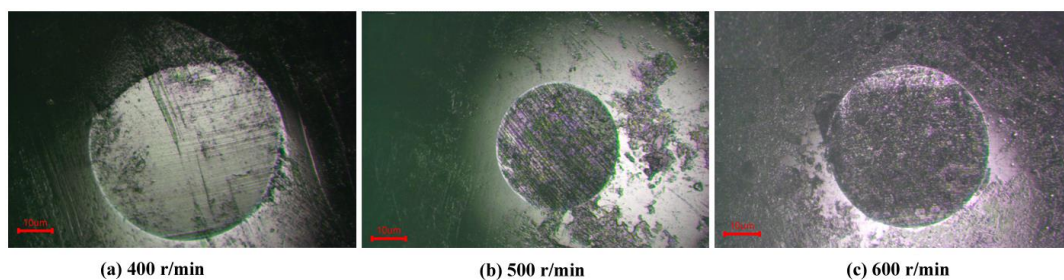


图 4 摩擦体系在载荷为 98 N、转速为 (a) 400, (b) 500 和(c) 600 r/min 和异丙醇为润滑剂下的磨斑光学照片

Fig. 4 Optical images of wear scars sliding in isopropanol at load and rotational speed of 98 N, (a) 400, (b) 500 and (c) 600 r/min

2.2 500 r/min 转速下摩擦对偶表面摩擦膜微观形貌的 TEM 分析

为了获得摩擦体系的摩擦磨损机理, 采用聚焦离子束 (FIB) 与透射电镜 (TEM) 联用的方法对摩擦对偶表面的摩擦膜微观结构进行表征, 如图 5、图 6 所示。图 5a 为甲醇润滑下的摩擦膜微观形貌图, 摩擦膜厚度约为 100 nm, 图 5b 为图 5a 中长方形区域的放大图, 在摩擦膜中嵌入了大量的黑色类球状物质, 图 5c 为图 5b 中圆形区域的放大图, 显示类球状物质为晶格间距为 0.3 nm 的晶体, 经分析其对应于 WO_3 (1 1 1) 面 (PDF#20-1324)。图 6a 为异丙醇润滑下的摩擦膜微观形貌图, 摩擦膜厚度为 50 ~ 100 nm, 图 6b 为图 6a 中长方形区域放大图, 在摩擦膜中嵌入了大量无规则黑色物质, 图 6c 为图 6b 中圆形区域的放大图, 显示无规则黑色物质为无定形碳包裹纳米晶组合成的类球状物质。包裹的纳米晶晶格间距为 0.263 和 0.267 nm, 分别对应于 WO_3 (2 2 0) 面和 WO_2 (3 0 1) 面 (PDF#20-1324 和 PDF#48-1827)。

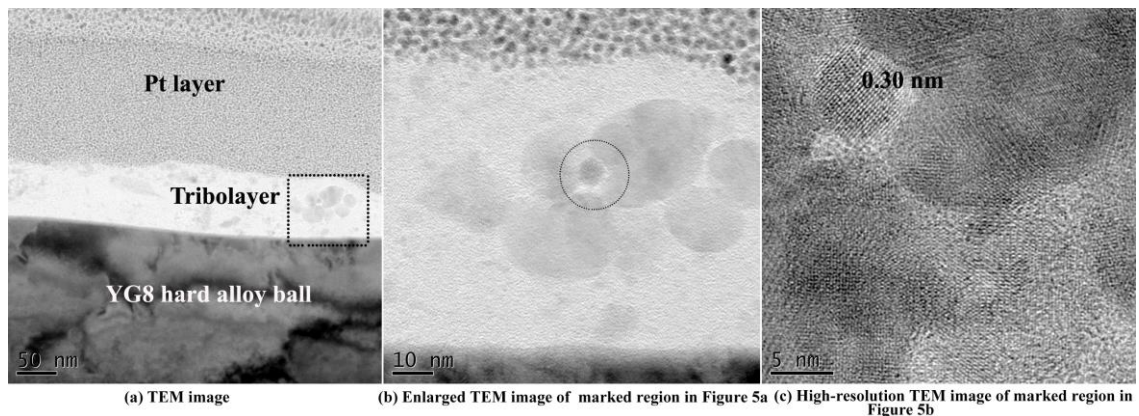


图 5 甲醇润滑下摩擦对偶表面摩擦膜 TEM 微观形貌图

Fig. 5 TEM images of tribofilm formed on the tribopair surface lubricating in methanol.

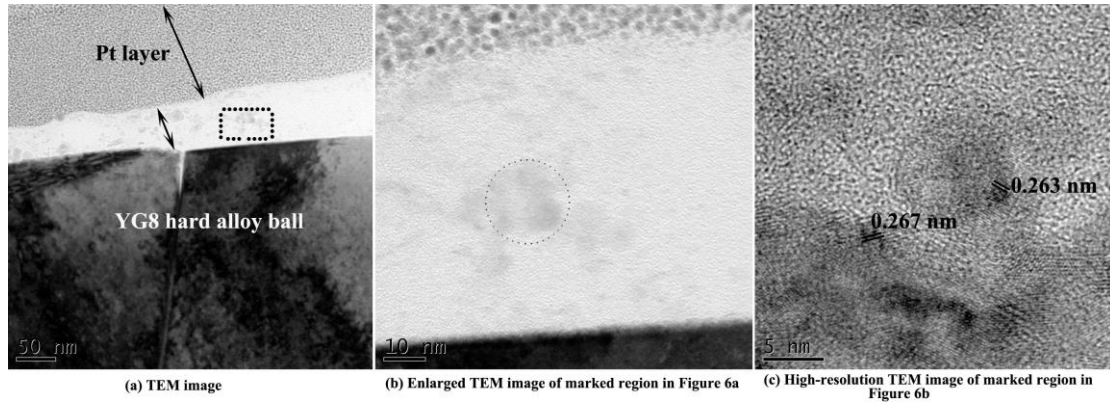
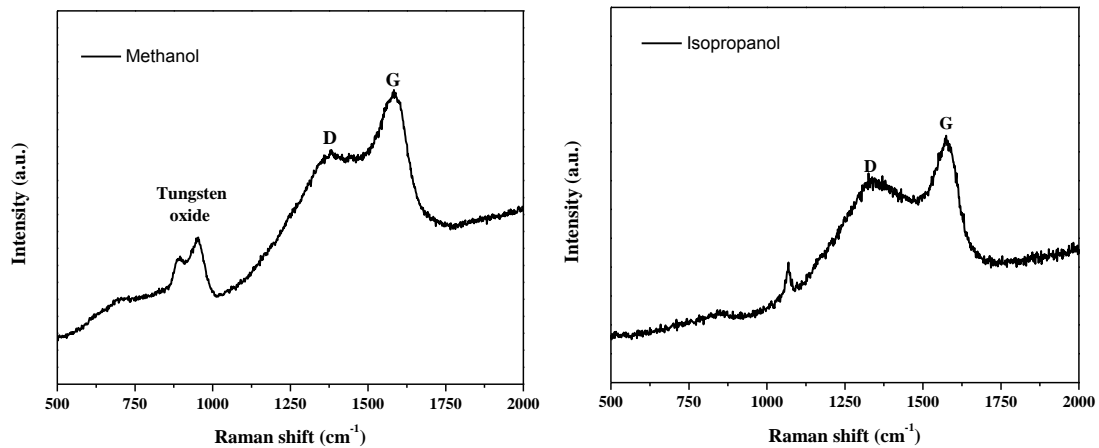


图 6 异丙醇润滑下摩擦对偶表面摩擦膜 TEM 微观形貌图

Fig. 6 TEM images of tribofilm formed on the tribopair surface lubricating in isopropanol.

2.3 摩擦诱导物质的拉曼光谱表征

摩擦磨损性能测试结果显示，在甲醇、异丙醇作为润滑剂的工况下，摩擦体系在转速为 500 r/min 下均具有优异的减摩耐磨特性，基于此，对转速为 500 r/min 下的摩擦诱导物质进行了拉曼光谱分析（如图 7 所示）。图 7a 显示峰位位于 892 和 952 cm^{-1} 对应于 WO_2 和 WO_3 ^[17]，这归因于磨合期期间 YG8 对偶与氧反应的产物，峰位位于 1375 和 1583 cm^{-1} 对应于无定形碳的 D 和 G 特征峰^[18]，结合图 4 可知，磨斑表面的黑色物质为无定形碳和氧化钨的混合物。图 7b 显示峰位位于 1100 cm^{-1} 对应于 C-C sp^3 键^[19]，峰位位于 1332 和 1573 cm^{-1} 同样对应于无定形碳的 D 和 G 特征峰。



(a) Raman spectra

(b) Raman spectra

图 7 载荷为 98 N，转速为 500 r/min 时，摩擦体系在 (a) 甲醇、(b) 异丙醇
润滑下的摩擦诱导产物的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of friction-induced materials sliding in (a) methanol and (b)
isopropanol under 98 N and rotational speed of 500 r/min

2.4 摩擦诱导物质微观形貌的 TEM 分析

为了进一步验证“微轴承”润滑理论，采用透射电子显微镜技术对 500 r/min 下的摩擦诱导物质的形貌进行了表征，如图 8 所示。图 8a 显示黑色的尺寸不一的规则氧化钨纳米球均匀分布在不定形碳表面，在异丙醇润滑下的摩擦诱导产物形貌如图 8b 所示，摩擦诱导形成的物质为枝状不定形碳，枝状不定形碳起到了减摩耐磨的作用^[12, 20]。

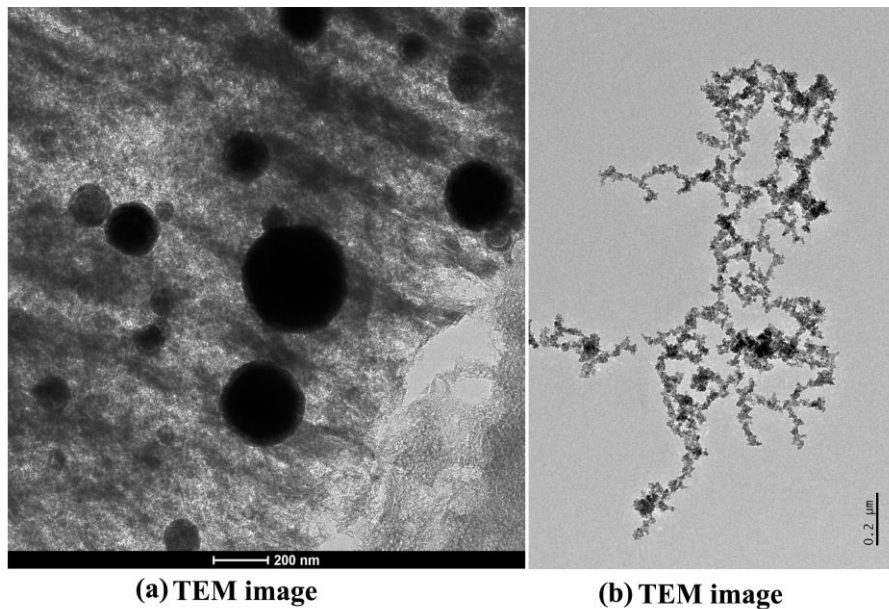


图 8 摩擦诱导物质的透射电镜图：(a) 98 N 和 500 r/min (甲醇), (b) 98 N 和 500
r/min (异丙醇)

Fig. 8 TEM images of friction-induced materials for sliding in (a) methanol and (b)
isopropanol under 98 N and rotational speed of 500 r/min

基于以上研究结果，摩擦体系在甲醇、异丙醇润滑下的摩擦机理如图 9a 和 9b 所示，摩擦体系在甲醇润滑下摩擦对偶与氧经摩擦化学反应形成了氧化钨纳米球 (WO_3)，甲醇分子经摩擦诱导形成不定形碳，与摩擦对偶完美的形成了“微轴承”，有效地降低了摩擦体系的摩擦磨损；摩擦体系在异丙醇润滑下甲醇分子

经摩擦诱导形成枝状无定形碳,虽然 TEM 测试结果显示形成了氧化钨纳米颗粒,但由于其未与枝状无定形碳形成“微轴承”,因此摩擦体系在异丙醇为润滑剂时的磨损较大。

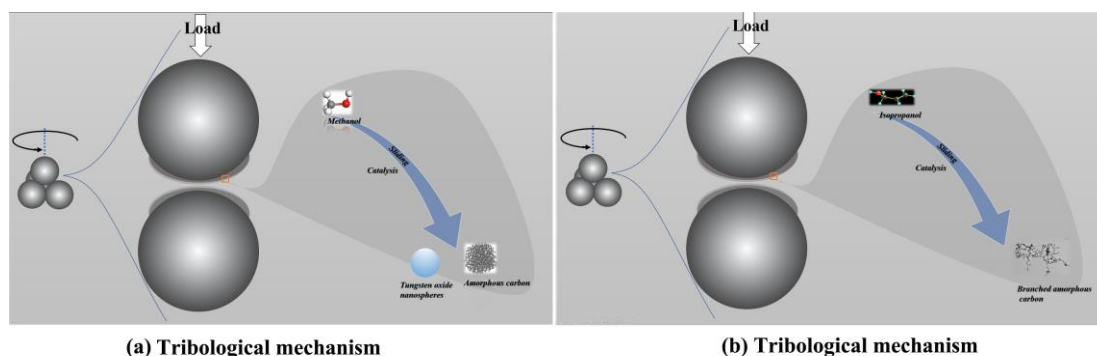


图 9 摩擦体系的摩擦机理图: (a) 甲醇, (b) 异丙醇

Fig. 9 The tribological mechanism of the tribosystem sliding in (a) methanol and (b) isopropanol

3 结论

1) 在相同载荷和不同转速和具有催化能力的摩擦副材料的耦合作用下,醇分子经摩擦诱导作用转变为具有润滑作用的无定形碳。

2) 对于甲醇润滑体系,不同转速表现出迥异的摩擦学行为,当转速大于 400 r/min 时,磨合期缩短,稳定摩擦系数均小于 400 r/min 时的摩擦系数,当转速为 500 r/min 时磨斑直径最小。

3) 对于异丙醇润滑体系,摩擦系数随转速的增加保持恒定,但是磨斑直径随转速增加先减小后增加,当转速为 500 r/min 时磨斑直径最小。

4) 对于甲醇润滑体系,摩擦体系的低摩擦磨损性能归因于氧化钨 (WO_2 和 WO_3)、甲醇、摩擦诱导的无定形碳、摩擦对偶四者形成的“微轴承”的作用。

参考文献:

[1]中国科学技术协会. 2014-2015 机械工程学科发展报告:摩擦学[M]. 北京:中国科学技术出版社, 2016.

[2]樊亚龙, 文怀兴, 韩昉, 等. 硫酸溶液中 TC4 合金电化学腐蚀与摩擦行为研究[J]. 功能材料, 2020, 51(11): 11200-11206.

FAN Y L, WEN H X, HAN F, et al. Electrochemical corrosion and friction behavior of TC4 alloy in H₂SO₄ solution[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(11): 11200-11206 (in Chinese).

[3] 彭锐涛, 贺湘波, 童佳威, 等. 大豆油基 Al₂O₃ 纳米流体的悬浮稳定性及抗磨减摩性能研究[J]. 功能材料, 2020, 51(08): 8194-8199.

PENG R T, HE X B, TONG J W, et al. Investigation on suspension stability and anti-wear and anti-friction properties of soybean oil based Al₂O₃ nanofluid[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(08): 8194-8199 (in Chinese).

[4] MONTGOMERY R S. The effect of alcohols and others on the wear behavior of aluminum[J]. Wear, 1965, 8(6): 466-473.

[5] KAJDAS C. About an anionic-radical concept of the lubrication mechanism of alcohols[J]. Wear, 1987, 116(2): 167-180.

[6] GE X Y, LI J J, ZHANG C H, et al. Superlubricity and antiwear properties of in situ-formed ionic liquids at ceramic interfaces induced by tribochemical reactions[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(6):6568-6574.

[7] WANG H D, LIU Y H, LIU W R, et al. Superlubricity of polyalkylene glycol aqueous solutions enabled by ultrathin layered double hydroxide nanosheets[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(22):20249-20256.

[8] ZHANG R H, XIONG L P, PU J B, et al. Interface-sliding-induced grapheme quantum dots transferring to fullerene-like quantum dots and their extraordinary tribological behavior[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6: 1901386.

[9] CUI L C, LU Z B, WANG L P. Environmental effect on the load-dependent friction behavior of a diamond-like carbon film[J]. Tribology International, 2015, 82:195-199.

[10] CUI L C, LU Z B, WANG L P. Probing the low-friction mechanism of diamond-like carbon by varying of sliding velocity and vacuum pressure[J]. Carbon, 2014, 66: 259-266.

[11] 张仁辉, 杨雪, 熊丽萍, 等. 二硫化钼纳米片的制备及其摩擦学性能研究[J]. 华东交通大学学报, 2021, 38(3): 119-123.

ZHANG R H, YANG X, XIONG L P, et al. Investigation of preparation and tribological performance of MoS₂ nanosheets[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2021, 38(3): 119-123.

[12] ZHANG R H, CHEN Q, FAN X Q, et al. In situ friction-induced grapheme

originating from methanol at the sliding interface between the WC self-mated tribo-pair and its tribological performance[J]. *Langmuir*, 2020, 36: 3887-3893.

[13] ZHANG R H, CHEN Q, HE Z Y, et al. In situ friction-induced amorphous carbon or graphene at sliding interfaces: Effect of loads[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 534: 146990.

[14] CHEN Q, ZHANG R H, HE Z Y, et al. Is grapheme formed on WC surface under glycerol lubrication? Yes[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2020, 52: 676-681.

[15] 陈琦, 张仁辉, 何忠义, 等. 碳链长度与羟基数目对醇润滑性能的影响[J]. *河北科技大学学报*, 2021, 42(1): 1-7.

CHEN Q, ZHANG R H, HE Z Y, et al. Effect of carbon-chain length and hydroxyl number on lubrication performance of alcohols[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2021, 42(1): 1-7 (in Chinese).

[16] LEI J H, PU J B, ZHANG R H, et al. Friction-induced transformation of isopropanol at self-mated WC tribopairs and tribological performance of in-situ formed carbon[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 21 : 100729.

[17] LIU F, LI L, MO F G, et al. A catalyzed-growth route to directly form micropatterned WO₂ and WO₃ nanowire arrays with excellent field emission behavior at low temperature[J]. *Crystal Growth and Design*, 2010, 10(12): 5193-5199.

[18] ZHANG R H, SHEN M X, HE Z Y. The unusual tribological behavior of diamond-like carbon films under high vacuum[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2020, 52: 339-347.

[19] PAILLARD V. On the origin of the 1100 cm⁻¹ Raman band in amorphous and nanocrystalline sp³ carbon. *Europhysics Letters*, 2001, 54(2): 194-198.

[20] ZHANG R H, YANG X, PU J B, et al. Extraordinary macroscale lubricity of sonication-assisted fabrication of MoS₂ nano-ball and investigation of in situ formation mechanism of graphene induced by tribochemical reactions[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145456.

作者简介:



张仁辉，男，博士，副教授，硕士生导师，2015 年博士毕业于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，2020 年 11 月进入华东交通大学材料学院工作。研究领域为摩擦表面与界面。先后主持国家级、省部级项目 5 项，出版教材和专著各 1 部，主编英文专著 1 部，授权发明专利 6 件，在国内外期刊上发表论文 80 余篇，其中 70 余篇为 SCI 收录，2020 年获贵州省自然科学三等奖，排名第三、2021 年获贵州省自然科学三等奖，排名第一。现为中国机械工程学会高级会员、中国机械工程学会表面工程分会青年工作委员会委员、中国化学会会员、江西省机械工程学会表面工程分会理事，国际期刊《Current Chinese Science》编委，国际期刊《Frontiers of Materials》review editor，应邀为《ACS Applied Materials & Interfaces》、《Applied Surface Science》、《Journal of Powder Sources》、《Ceramics International》等国际期刊审稿人。



刘宇航，男，华东交通大学 2022 级材料与化工专业硕士研究生，研究方向为多元醇酯类金刚石薄膜复合润滑。