

文章编号:1005-0523(2024)02-0102-07



摩擦诱导一元醇向无定形碳转变及其减摩特性

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:【目的】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,重点探究转速对甲醇、异丙醇润滑性能的影响。**方法**利用四球摩擦磨损试验机测定甲醇、异丙醇在 98 N, 400, 500 r/min 和 600 r/min 耦合工况下的摩擦学性能。**结果**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,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。**结论**甲醇润滑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;而异丙醇润滑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

文献标志码:A

本文引用格式:张仁辉,刘宇航.摩擦诱导一元醇向无定形碳转变及其减摩特性[J].华东交通大学学报,2024,41(2):102-108.

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:【Objective】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.
[Method]The tribological properties of methanol and isopropanol under 98 N, 400, 500 r/min and 600 r/min are conducted using four-ball wear machine. **[Result]**The experimental results show that in terms of lubrication system of methanol, the run-in stage is shortened with increasing rotational speed, and the smallest wear scar diameter is obtained at 500 r/min. 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. **[Conclusion]**The low friction and wear of the lubrication system of methanol is attributed to the micro-bearing consisting of tungsten oxide (WO_2 and WO_3), methanol, friction-induced amorphous carbon and tribo-pairs. And the excellent tribological performance of the tribosystem of isopropanol is assigned to the effect of amorphous carbon with lubricity that induced by tribochemistry. Combination of optical microscope, Raman spectra, transition electron microscope, the lubri-

收稿日期:2023-05-28

基金项目:江西省自然科学基金项目(20224BAB204048)

cation 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

Citation format: ZHANG R H, LIU Y H. Friction-induced transformation of monoalcohols to amorphous carbon and its friction-reducing and wear-resistant properties[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2024, 41(2): 102–108.

【研究意义】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31 800亿元,约占当年国内生产总值的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。

【研究进展】Montgomery和Kajdas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]。Ge和Wang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,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]。

【创新特色】研究兼具绿色环保、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。**【关键问题】**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,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 mm。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 r/min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±4) °C。

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

课题组前期^[16]探讨了甲醇、异丙醇在1 450 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。为了探究在相同载荷和低转速(400,500 r/min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1 000 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500,600 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为摩擦体系在载荷为98 N、转速为400,500,600 r/min下和甲醇润滑下的磨斑直径光学照

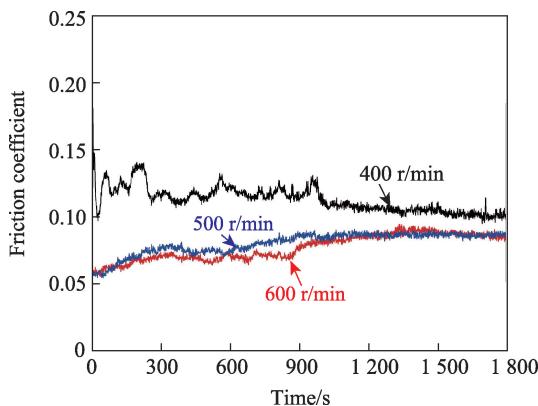


图1 摩擦体系在载荷为98 N、转速为400, 500, 600 r/min和甲醇为润滑剂下的摩擦系数图

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

片图,由图所知,400, 500, 600 r/min转速下的磨斑直径分别为54.66, 25.56, 44.81 mm。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。

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2、图3所示,与甲醇润滑不同的是:3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 mm),400, 600 r/min 转速下的磨斑直径分别为52.63, 42.11 mm。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。

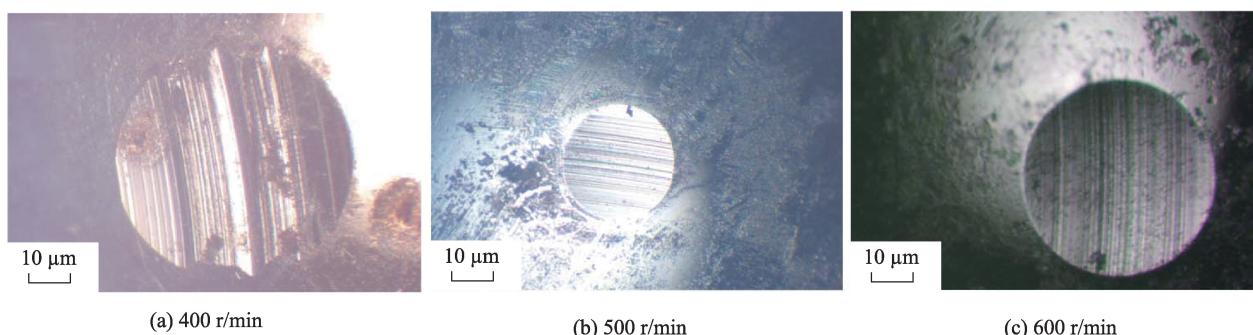


图2 摩擦体系在载荷为98 N、转速为400, 500, 600 r/min和甲醇为润滑剂下的磨斑直径光学照片

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

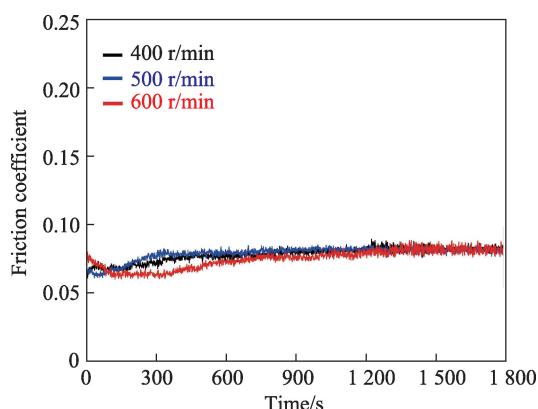


图3 摩擦体系在载荷为98 N、转速为400, 500, 600 r/min和异丙醇为润滑剂下的摩擦系数图

Fig. 3 Friction coefficient of tribosystem sliding in isopropanol at load and rotational speed of 98 N, 400, 500, 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5(a)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5(b)为图5(a)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5(c)为图5(b)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WO₃(111)面(PDF#20-1324)。图6(a)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6(b)为图6(a)中长方形区域放大图,在摩擦膜中嵌入了大量无规则的黑色物质;图6(c)

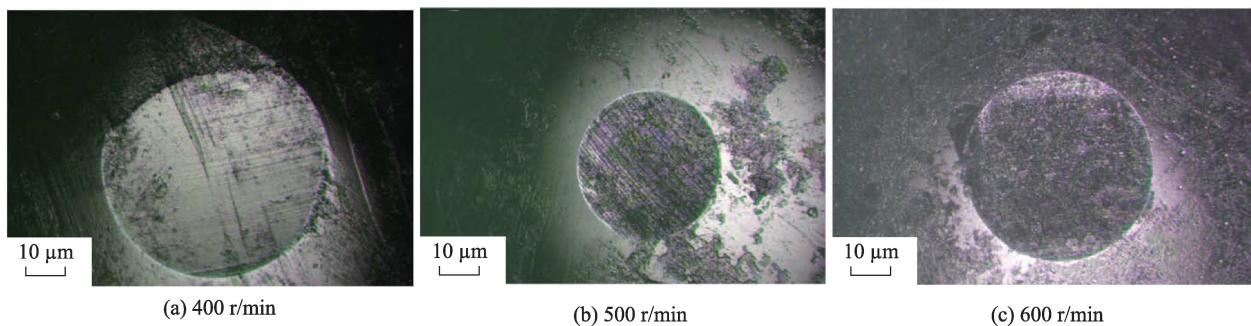


图4 摩擦体系在载荷为98 N、转速为400,500,600 r/min和异丙醇为润滑剂下的磨斑光学照片

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

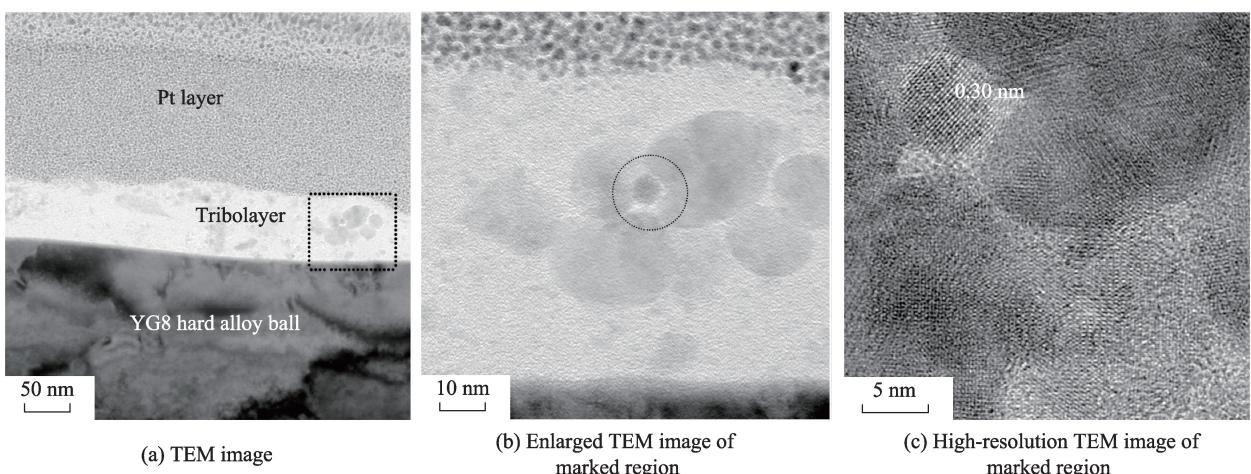


图5 甲醇润滑下摩擦对偶表面摩擦膜TEM微观形貌图

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

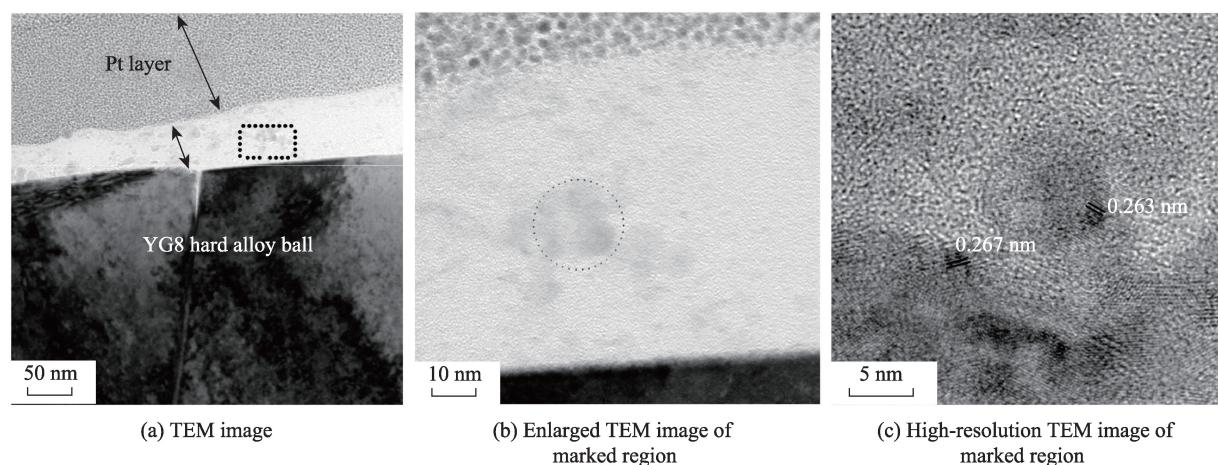


图6 异丙醇润滑下摩擦对偶表面摩擦膜TEM微观形貌图

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

为图6(b)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0.263,0.267 nm,分别对应于WO₃(220)面和WO₂(301)面(PDF#20-1324和PDF#

48-1827)。

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7(a)显示峰位位于892,952 cm⁻¹对应于WO₂和WO₃^[17],这归因于磨合期期间YG8对偶与氧反应的产物,峰位位于1 375,1 583 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7(b)显示峰位位于1 100 cm⁻¹对应于C-C sp³键^[19],峰位位于1 332,1 573 cm⁻¹同样对应于无定形碳的D和G特征峰。

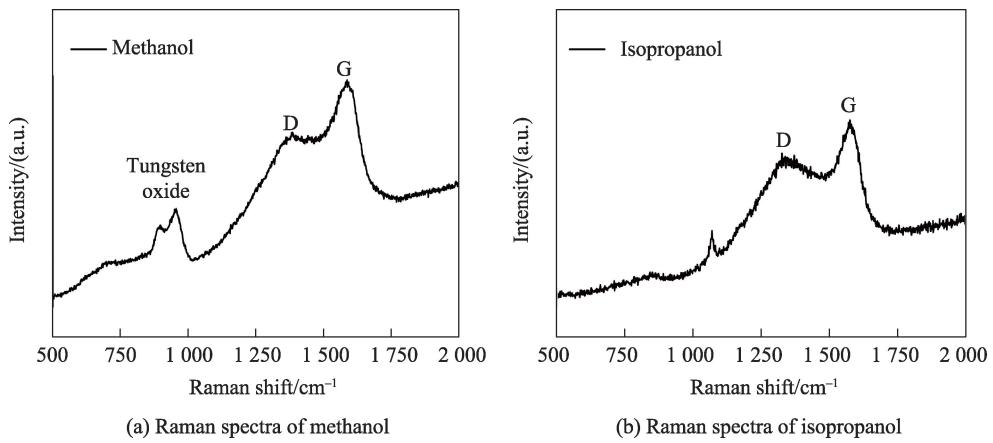


图7 载荷为98 N,转速为500 r/min时,摩擦体系在甲醇、异丙醇润滑下的摩擦诱导产物的拉曼光谱
Fig. 7 Raman spectra of friction-induced materials sliding in methanol and isopropanol under 98 N and rotational speed of 500 r/min

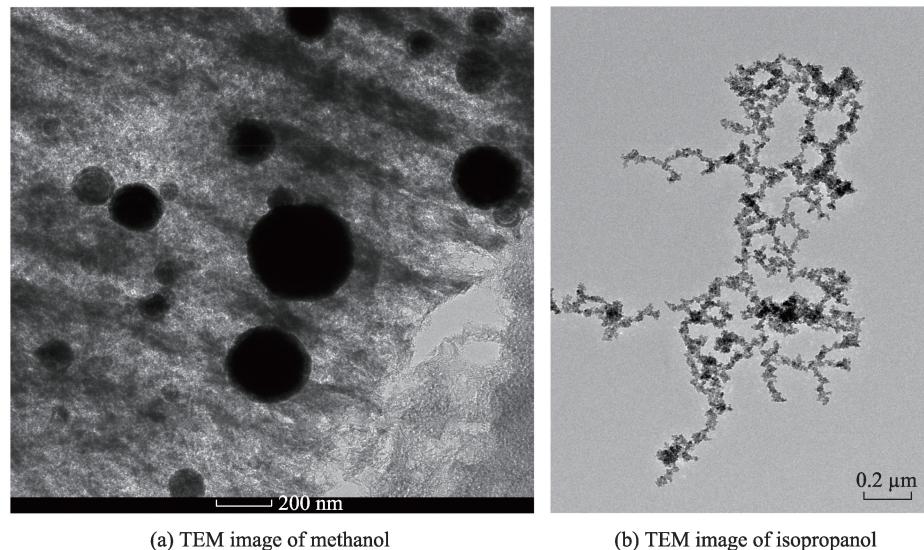


图8 摩擦诱导物质的透射电镜图
Fig. 8 TEM images of friction-induced materials for sliding

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8(a)显示黑色的尺寸不一的规则氧化钨纳米球均匀分布在无定形碳表面,在异丙醇润滑下的摩擦诱导产物形貌如图8(b)所示,摩擦诱导形成的物质为枝状无定形碳,枝状无定形碳

起到了减摩耐磨的作用^[20]。

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9(a)和图9(b)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(WO₃),甲醇分子经摩擦诱导形成无定形碳,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

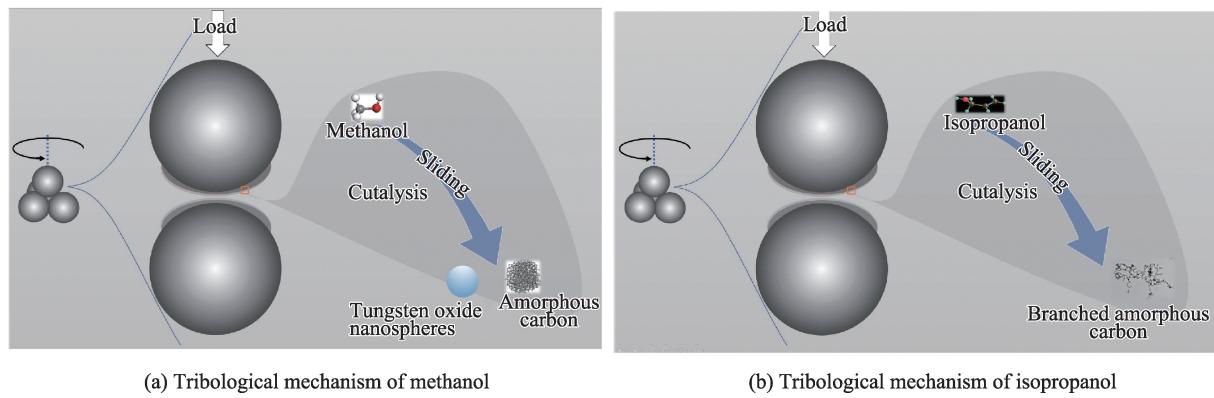


图9 摩擦体系的摩擦机理图
Fig. 9 The tribological mechanism of the tribosystem sliding

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”,摩擦体系在异丙醇为润滑剂时的磨损较大。

3 结论

1) 在相同载荷,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.
- [3] 彭锐涛, 贺湘波, 童佳威, 等. 大豆油基 Al_2O_3 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(8): 8194-8199.
- [4] 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 Al_2O_3 nanofluid[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(8): 8194-8199.
- [5] MONTGOMERY R S. The effect of alcohols and others on the wear behavior of aluminum[J]. Wear, 1965, 8(6): 466-473.
- [6] KAJDAS C. About an anionic-radical concept of the lubrication mechanism of alcohols[J]. Wear, 1987, 116(2): 167-180.
- [7] 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.
- [8] WANG H D, LIU Y H, LIU W R, et al. Superlubricity of polyalkylene glycol aqueous solutions enabled by ultra-thin layered double hydroxide nanosheets[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(22): 20249-20256.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] CUI L C, LU Z B, WANG L P. Probing the low-friction mechanism of diamond-like carbon by varying of sliding

FAN Y L, WEN H X, HAN F, et al. Electrochemical corrosion and friction behavior of TC4 alloy in H_2SO_4 solution[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(11): 11200-11206.

- 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 graphene 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 graphene 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.
- [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 the 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 temper-
- ature[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 1 100 cm⁻¹ Raman band in amorphous and nanocrystalline sp³ carbon[J]. Euro-physics 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.



第一作者: 张仁辉(1985—),男,副教授,博士,硕士生导师,研究方向为表面摩擦。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。E-mail: zrh-111@126.com。

(责任编辑:刘棉玲)