

文章编号:1008-1542(2021)01-0001-07

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



碳链长度与羟基数目对醇润滑性能的影响

陈琦,张仁辉,何忠义,熊丽萍

(华东交通大学材料科学与工程学院,江西南昌 330013)

摘要:为了探究醇类物质在高载高速工况下的润滑性能,尤其是碳链、羟基与润滑性能的关系,开展了碳链长度、羟基数目对醇类物质润滑性能影响的研究。利用四球摩擦机调查一系列醇类物质的摩擦学性能,结合黏度仪、透射电镜和拉曼等检测手段,探索碳链长度、羟基数目对润滑性能的影响。实验结果表明,随着碳链的增长磨合期变短、摩擦系数达到稳态的时间变短、磨损率降低;随着羟基数目的增多磨损率降低、无明显磨合期和摩擦系数持续波动(乙二醇)或持续降低(甘油)。摩擦诱导形成的石墨烯较无定形碳更能有效地促使摩擦体系达到稳定的摩擦系数,缩短磨合期,研究结果可为醇类物质在机械设备领域的应用提供参考。

关键词:摩擦学;碳链;羟基;醇;石墨烯;无定形碳;润滑;减摩抗磨

中图分类号:TH117.1

文献标识码:A

doi:10.7535/hbkd.2021yx01001

Effect of carbon-chain length and hydroxyl number on lubrication performance of alcohols

CHEN Qi, ZHANG Renhui, HE Zhongyi, XIONG Liping

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

Abstract: In order to explore the lubrication performance of alcohols under high loads and high speeds conditions, especially the relationship between carbon-chain length and hydroxyl number and lubrication performance, the effects of carbon-chain length and hydroxyl number on the lubrication performance were well studied. The tribological properties of a series of alcohols were investigated by a four-ball tribological machine, and the effects of the carbon-chain length and the hydroxyl number on their lubricating properties were investigated by means of viscometer, transmission electron microscopy (TEM) and Raman. Experiments show that with the increasing of the carbon-chain length, the run-in period and the time for achieving stable friction coefficient were shorted, and the wear was reduced; with the increasing of the hydroxyl number, the wear decreased with no obvious run-in period and consistent fluctuation of friction coefficient for ethylene glycol and continuous decrease of friction coefficient for glycerol. It is found that friction-induced graphene is superior to amorphous carbon in effectively promoting the

收稿日期:2020-10-21;修回日期:2020-11-23;责任编辑:王淑霞

基金项目:国家自然科学基金(51605336, 5196502, 5150505, 21563012);江西省自然科学基金(20202BAB204020, 20181BAB203010, 20171BCD40009)

第一作者简介:陈琦(1997—),女,湖北随州人,硕士研究生,主要从事磨损及润滑方面的研究。

通讯作者:张仁辉副教授。E-mail: zrh_111@126.com

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 Qi, ZHANG Renhui, HE Zhongyi, 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.

tribosystem to achieve the stable friction coefficient and shorten run-in period, which provides reference for the application of alcohols in the field of mechanical equipment.

Keywords: tribology; carbon chain; hydroxyl; alcohols; graphene; amorphous carbon; lubrication; antifriction and antiwear

随着中国国民经济的持续增长和工业的快速发展,摩擦磨损被视为学科和工业领域的重要问题。中国工程院调研结果显示,早在2006年中国因摩擦磨损而导致的损失高达9 500亿元,而摩擦学的相关知识和研究成果至少可帮助节约3 270亿元^[1]。因此减小甚至消除摩擦磨损成为工业界和学术界亟待解决的问题,而润滑剂是减少运动机械系统摩擦和磨损的有效物质^[2-3]。由于醇溶液具有绿色环保、长效润滑和节能等特性,弥补了现阶段润滑剂不环保等劣势,符合当今摩擦学绿色环保的发展理念。自MONTGOMERY^[4]和KAJDAS^[5]报道醇在金属滑动界面优异的减摩耐磨性能与摩擦化学反应密切相关以来,基于经摩擦化学反应形成的易滑动羟基层的减摩机制,针对醇类物质在低载(1~3 N)下的润滑性能的研究层出不穷。LI等^[6-7]和LIU等^[8]对多羟基醇及其混合溶液的润滑性能进行了研究,发现摩擦体系表现出超低摩擦系数($\mu < 0.01$);除此之外,HU等^[9]、张文光等^[10]和张招柱等^[11]报道了在高载下醇类物质同样具有优异的耐磨和承载性能;郭武明等^[12]研究了100 N下DLC-CrN涂层自配副在甘油环境下具有优异的耐磨性能。虽然醇类物质在高低载下表现出优异的摩擦磨损性能,但截止目前,鲜有涉及碳链长度和羟基数目与摩擦磨损性能关系的研究。

本文从碳链长度和羟基数目角度出发,探讨了其在高载高速工况下对醇类物质摩擦磨损性能的影响,重点探讨了羟基数目与碳链长度与稳态摩擦系数的关系,以及摩擦诱导形成的碳基润滑物质的微结构与形貌、及其磨合期后碳基润滑物质在稳定体系摩擦系数方面的重要作用,以期对醇类物质在机械设备领域的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料及制备

甲醇、乙二醇、甘油、正丙醇、正己醇和正辛醇试剂,均为分析纯,均购买于阿拉丁试剂网。直径为10 mm YG8硬质合金球作为摩擦副,表面粗糙度约为0.02 μm 。YG8配副材料的主要物理性能见表1。YG8硬质合金球化学组成为: $\omega(\text{WC})$ 92.0%和 $\omega(\text{Co})$ 8.0%。

表1 YG8摩擦副材料物理性能

Tab.1 Physical performance of YG8

材料	质量密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	硬度	弹性模量 E/GPa	弯曲强度 σ_b/MPa	抗冲强度 $\sigma_K/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})$
YG8	14.5~14.9	89HRA	588	1 500	2.5

1.2 设备与方法

所有实验在四球摩擦磨损试验机(MRS-1J)上进行。测试时,上摩擦副的YG8硬质合金球以特定的转速持续转动,下摩擦副的YG8硬质合金球保持静止。此外,醇溶剂以0.5 mL/min的恒定加速率补给至测试模具中,力学传感器实时测量和记录摩擦系数。实验载荷和转速分别为98 N和1 450 r/min,测试室温为(25 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$,在相同条件下重复3次实验,确保测试结果的准确性。

拉曼光谱采用LabRam HR800 Jobin-Yvon光谱仪(激发波长为532 nm)测定,叠加次数为2,数据收集时间为30 s。黏度采用NDJ-8s黏度仪测定,测定温度为25 $^{\circ}\text{C}$,测定次数设为3,取3次平均值作为近似黏度值。采用TF20透射电镜对磨液中摩擦诱导形成的固态物质的形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 摩擦磨损性能

图1为体系在甲醇、正丙醇、正己醇和正辛醇为润滑剂时的摩擦系数。其中甲醇的摩擦系数曲线呈现完

全不同的特征,在 200~500 s 出现明显的峰值。这一现象在之前的研究^[13]中也有发现。结果表明,经摩擦诱导生成了碳基物质石墨烯,并能有效提升和改善体系的摩擦磨损性能。在相同羟基数目(1 个)下,当碳原子数小于 6 时,摩擦系数随着碳链长度的增长呈下降的趋势;当碳原子数大于 6 时,摩擦系数反向增大。除此之外,随着碳原子数的增加,磨合期和达到稳态摩擦系数的时间都呈缩短趋势。4 种润滑体系的黏度值如图 2 所示,黏度值随着碳原子数和碳链长度的增加而增大。

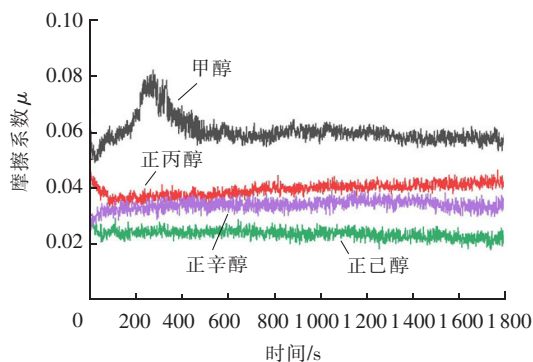


图 1 摩擦体系在甲醇、正丙醇、正己醇和正辛醇为润滑剂下的摩擦系数值

Fig.1 Friction coefficient of the tribosystems sliding in methanol, 1-propanol, 1-hexanol and 1-octanol

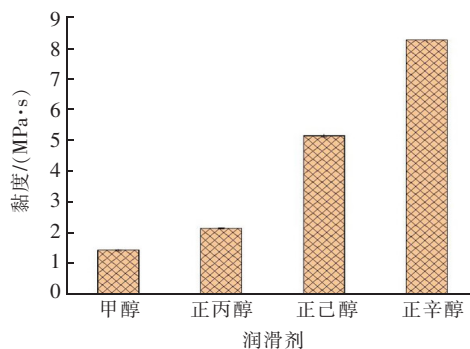


图 2 甲醇、正丙醇、正己醇和正辛醇的黏度值

Fig.2 Viscosity of methanol, 1-propanol, 1-hexanol and 1-octanol

图 3 为体系在甲醇、乙二醇和甘油为润滑剂下的摩擦系数。随着羟基数目的增加(1—3 个),摩擦系数先降低后增加。乙二醇为润滑剂时,体系的摩擦系数一直处于波动中;甘油为润滑剂时,体系的摩擦系数随着时间的增加而逐渐降低。图 4 为甲醇、乙二醇和甘油的黏度值,随着羟基数目的增加黏度不断变大。

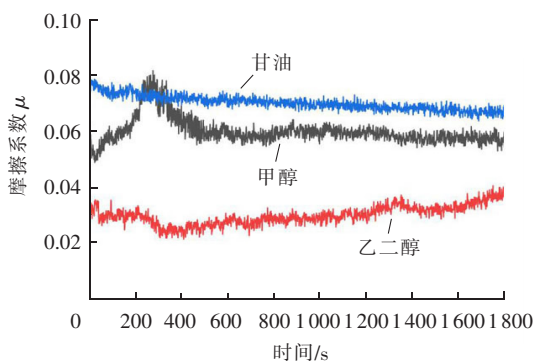


图 3 摩擦体系在甲醇、乙二醇和甘油为润滑剂下的摩擦系数

Fig.3 Friction coefficient of the tribosystems sliding in methanol, ethylene glycol and glycerol

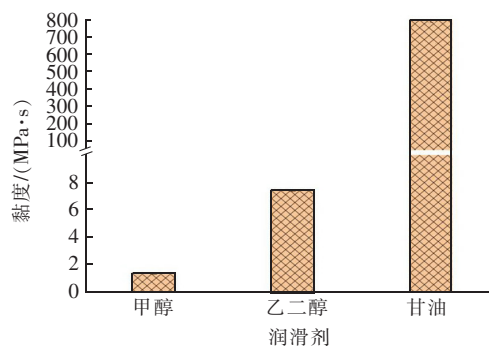


图 4 甲醇、乙二醇和甘油的黏度值

Fig.4 Viscosity of methanol, ethylene glycol and glycerol

图 5 分别为在 4 种不同碳链长度(见图 5 a))和 3 种不同羟基数目(见图 5 b))的醇溶液为润滑剂时的平均摩擦系数。图 6 a)为在甲醇、正丙醇、正己醇和正辛醇为润滑剂下 YG8 硬质合金球的磨斑直径,随着碳原子数和碳链长度的增加,体系的耐磨性能增强,虽然磨斑直径在正辛醇为润滑剂下存在小范围的反弹,但是磨斑直径仍存在持续降低的趋势,这一趋势在图 5 a)中具有相同的体现。图 6 b)为在甲醇、乙二醇和甘油为润滑剂下 YG8 硬质合金球的磨斑直径,随着羟基数目的增加,磨斑直径不断减小。而图 5 b)中摩擦系数并没有显示出与磨斑直径一致的趋势,这是由于随着羟基数目的增加黏度增大而导致的。文献^[14—15]报道了黏度与体系的摩擦学性能密切相关,具有较高黏度的润滑剂能有效提升摩擦体系的减摩耐磨性能。

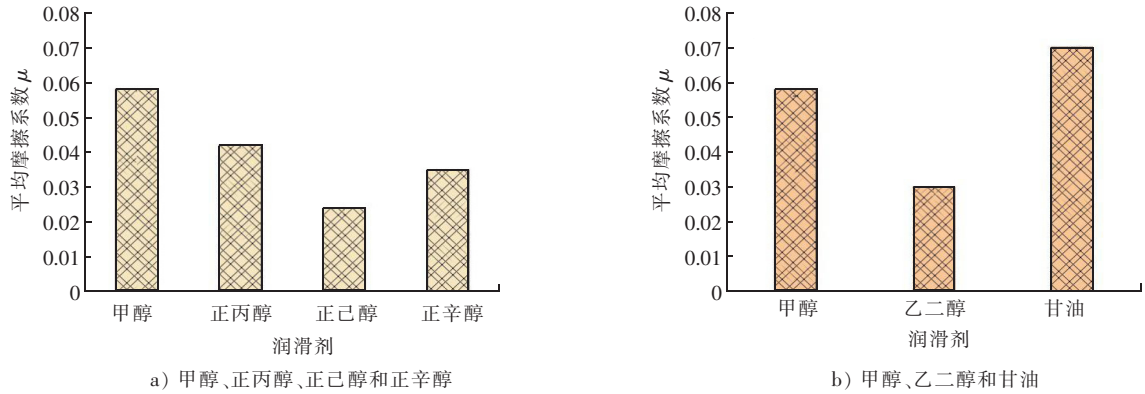


图5 不同润滑剂下体系的 YG8 球平均摩擦系数

Fig.5 System of average friction coefficient of YG8 ball sliding in different lubrication

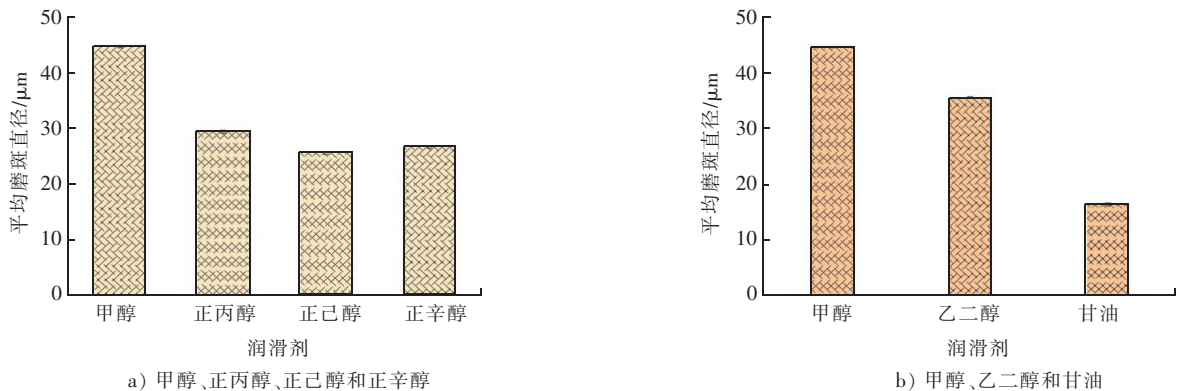


图6 不同润滑剂下体系的 YG8 球磨斑直径

Fig.6 System of wear scar diameters of YG8 ball sliding in different lubrication

结合图 1、图 4、图 5 和图 6 可知,当碳原子数小于 6 时,单羟基醇润滑下体系的摩擦系数和磨斑直径都同步降低;当碳原子数大于 6 时,摩擦系数和磨斑直径有所增加,但仍然小于甲醇和正丙醇润滑体系下的摩擦系数和磨斑直径。当碳原子数和羟基数不断增加时,多羟基醇润滑体系下的摩擦系数先降低后增加,磨斑直径不断降低。因此,黏度对体系耐磨性的提升敏感于摩擦系数。

2.2 磨液中摩擦诱导物质的拉曼光谱表征

摩擦过程中在摩擦副界面形成液态润滑膜和固态“转移膜”是确保长效润滑寿命的有效手段。ERDEMIR 等^[15]报道 PAO10 润滑油分子在 $\text{MoN}_x\text{-Cu}$ 催化下形成无定形碳,有效提升了摩擦体系的摩擦磨损性能。因此,对摩擦诱导形成的固体物质进行了拉曼光谱分析,如图 7 和图 8 所示。图 7 为体系在甲醇(见图 7 a))、正丙醇(见图 7 b))、正己醇(见图 7 c))和正辛醇(见图 7 d))为润滑剂下摩擦诱导固体物质的拉曼光谱。图 7 a)显示,峰位处于 $800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间的物质对应于氧化钨(WO_2 和 WO_3)^[16],这归因于磨合期 YG8 硬质合金球在摩擦过程中与氧反应形成的产物,磨合期加大了 YG8 硬质合金球的磨损;图 7 a)中处于 $1\,384, 1\,573$ 和 $2\,925\text{ cm}^{-1}$ 的峰对应于石墨烯的 D, G 和 $D+D'$ 特征峰^[17-18]。图 7 b)为无定形碳的拉曼特征峰^[19-20],这表明摩擦过程中在 WC 的催化和外力剪切作用下,正丙醇分子转变为无定形碳。图 7 c)和图 7 d)中 $D(1\,388, 1\,386\text{ cm}^{-1}), G(1\,596, 1\,597\text{ cm}^{-1}), D+D'(2\,922, 2\,924\text{ cm}^{-1})$ 对应于石墨烯的特征峰^[20-21]。此外,图 7 d)中峰位处于 $393\sim 412\text{ cm}^{-1}$ 对应于 WO_2 ^[16]。 WO_2 的形成致使摩擦体系在正辛醇润滑下的磨斑直径略大于在正己醇润滑下的磨斑直径。图 8 a)和图 8 b)分别为乙二醇和甘油润滑下摩擦诱导固体物质的拉曼光谱。乙二醇和甘油分子在 WC 催化和外力剪切作用下分别转变为无定形碳和石墨烯。结合摩擦磨损分析数据,无定形碳的形成虽然在一定程度上降低了磨损,但是难以达到稳态摩擦系数。在磨合期后石墨烯使摩擦系数快速达到稳态,这归因于在滑动过程中易于剪切的特性^[17]。

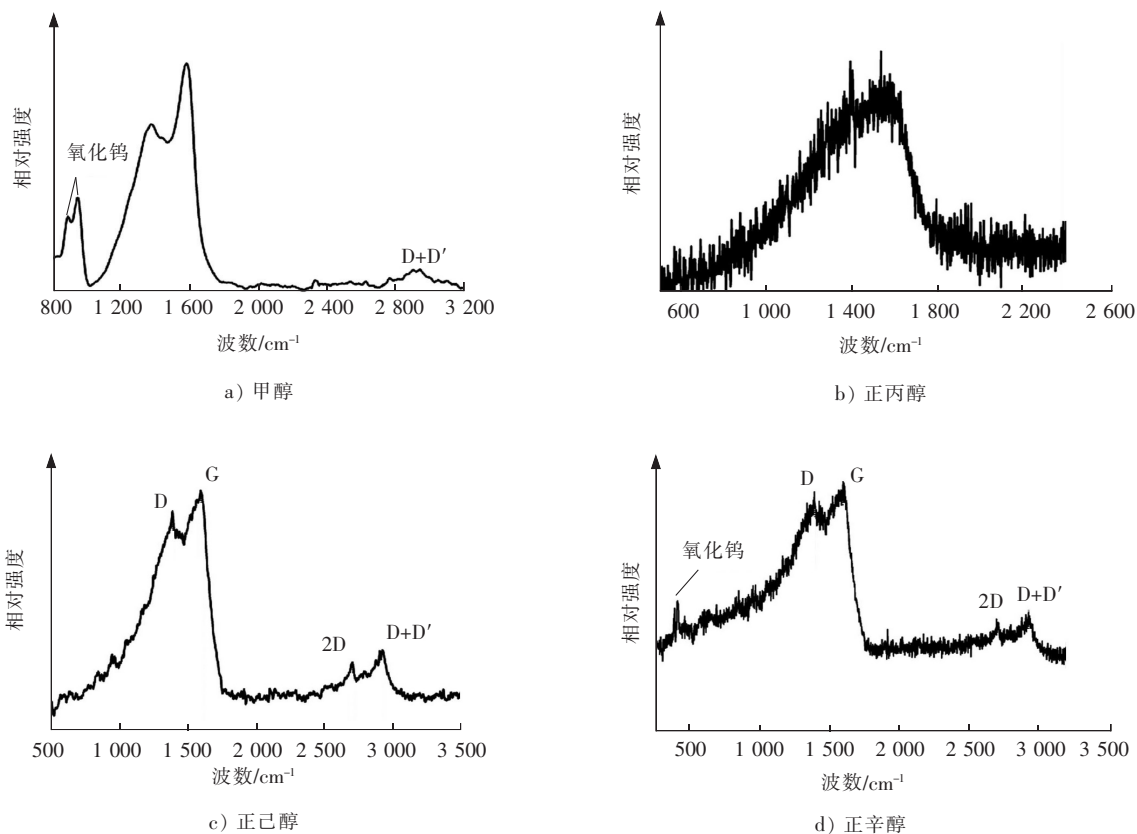


图 7 不同润滑剂下摩擦诱导固体的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of friction-induced solids sliding in different lubricant

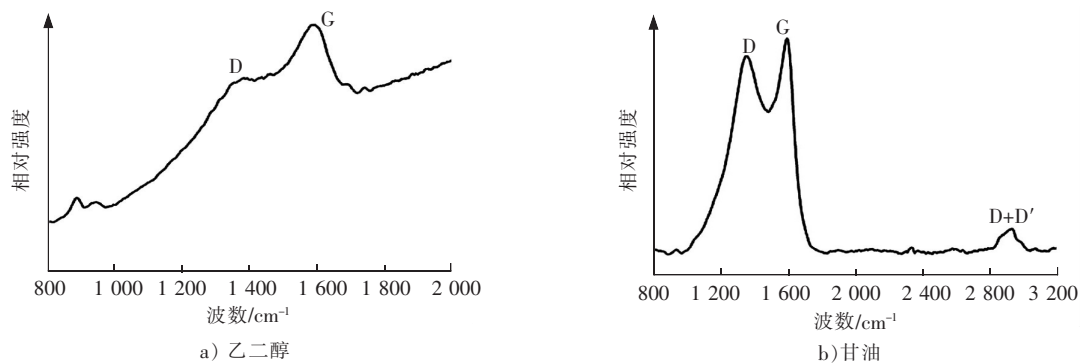


图 8 乙二醇和甘油为润滑剂下摩擦诱导固体的拉曼光谱

Fig.8 Raman spectra of friction-induced solids sliding in ethylene glycol and glycerol

2.3 磨液中摩擦诱导物质的形貌

为了更好地研究摩擦诱导物质对摩擦体系摩擦磨损性能的影响,采用透射电镜对摩擦测试 300 s 后的磨液进行表征。图 9 为在甲醇(见图 9 a)、正丙醇(见图 9 b)、正己醇(见图 9 c)和正辛醇(见图 9 d))润滑下摩擦诱导固体的透射电镜图。由于图 7 a)显示摩擦诱导固体物质中含有氧化钨,因此图 9 a)中选区(“A”)电子衍射环无明显六角点阵特征,但“A”区域存在明显的片层结构,分析认为摩擦诱导物质应为类石墨烯,图 9 b)中选区(“B”)电子衍射显示摩擦诱导物质为无定形碳,图 9 c)中选区(“C”)电子衍射环显示出比较完整的六角点阵,说明摩擦诱导物质为石墨烯,图 9 d)中选区(“D”)电子衍射环同样显示比较完整的六角点阵,表明摩擦诱导物质为石墨烯。

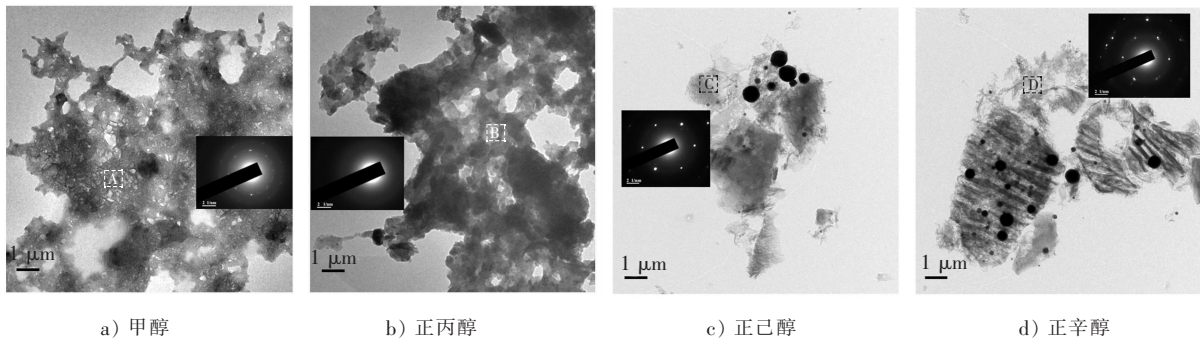


图9 摩擦诱导固体的透射电镜图

Fig.9 Transmission electron microscope images of the friction-induced solids sliding



图10 摩擦诱导固体的透射电镜图

Fig.10 Transmission electron microscope images of the friction-induced solids sliding

图10为体系在乙二醇、甘油润滑下摩擦诱导固体的透射电镜图。图10 a)为在乙二醇润滑下摩擦诱导固体的透射电镜图,选区电子衍射显示摩擦诱导形成的笼状物质为无定形碳。说明在摩擦过程中乙二醇分子分解产生了大量气泡,气泡在摩擦剪切作用下瞬时聚合为无定形碳。图10 b)为甘油润滑下的摩擦诱导固体的透射电镜图,选区电子衍射环为完整的六角点阵,表明摩擦诱导的物质为石墨烯。

3 结 语

1) 在载荷、转速和具有催化能力的摩擦副材料相互耦合下,醇分子在摩擦过程中可以被诱导形成无定形碳、石墨烯等碳基润滑物质,而且其减摩耐磨性能与醇分子的碳原子数、碳链长度和羟基数目密切相关。当羟基数和碳原子个数分别为1和6时,体系具有最优的摩擦磨损性能;当羟基数为3时,体系具有优异的耐磨特性。

2) 黏度与体系摩擦磨损性能的关系主要表现是:黏度值较大时,YG8硬质合金球磨斑直径较小,说明较大的黏度可以降低体系的磨损。

3) 磨合期后,摩擦体系在单羟基醇润滑下更易于获得稳定的摩擦系数;摩擦诱导的石墨烯较无定形碳更能有效地促使体系达到稳定摩擦系数。

4) 摩擦诱导石墨烯的形成机理有待进一步研究,此外,醇分子的同分异构体的摩擦学性能还有待探索。

参考文献/References:

- [1] 张嗣伟. 我国摩擦学工业应用的节约潜力巨大——谈我国摩擦学工业应用现状的调查[J]. 中国表面工程, 2008, 21(2): 50-52.
ZHANG Siwei. Enormous economy potential of tribology application in industry in China: On the survey of present status of tribology application in industry[J]. China Surface Engineering, 2008, 21(2): 50-52.
- [2] FLORES P, AMBRÓSIO J, CLARO J C P, et al. A study on dynamics of mechanical systems including joints with clearance and lubrication[J]. Mechanism and Machine Theory, 2006, 41(3): 247-261.
- [3] LIANG Hongyu, BU Yongfeng, ZHANG Junyan, et al. Graphene oxide film as solid lubricant[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(13): 6369-6375.

- [4] MONTGOMERY R S. The effect of alcohols and ethers 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] LI Jinjin, ZHANG Chenhui, LUO Jianbin. Superlubricity achieved with mixtures of polyhydroxy alcohols and acids[J]. *Langmuir*, 2013, 29(17): 5239-5245.
- [7] LI Jinjin, ZHANG Chenhui, MA Liran, et al. Superlubricity achieved with mixtures of acids and glycerol[J]. *Langmuir*, 2013, 29(1): 271-275.
- [8] LIU Yanfei, LI Jinjin, GE Xiangyu, et al. Macroscale superlubricity achieved on the hydrophobic graphene coating with glycerol[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(16): 18859-18869.
- [9] HU Yanhong, LIU Weimin. Tribological properties of alcohols as lubricating additives for aluminum-on-steel contact[J]. *Wear*, 1998, 218(2): 244-249.
- [10] 张文光, 刘维民, 张俊彦, 等. (Ca, Mg)-Sialon 在一元醇润滑下的摩擦学研究[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(6): 975-980.
ZHANG Wenguang, LIU Weimin, ZHANG Junyan, et al. Tribological behaviors of (Ca, Mg)-Sialon against steel with the lubrication of alcohols[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, 14(6): 975-980.
- [11] 张招柱, 沈维长, 赵家政. 金属塑料复合材料在甘油或三乙醇胺润滑下的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 1995, 15(3): 276-280.
ZHANG Zhaozhu, SHEN Weichang, ZHAO Jiazheng. The friction and wear properties of metal-plastic composite under lubrication of glycerol or triethanolamine[J]. *Tribology*, 1995, 15(3): 276-280.
- [12] 郭武明, 孙东, 蒲吉斌, 等. 不同涂层在甘油环境下的摩擦学性能对比研究[J]. *润滑与密封*, 2019, 44(10): 121-124.
GUO Wuming, SUN Dong, PU Jibin, et al. Tribological properties of different coating in glycerol environment[J]. *Lubrication Engineering*, 2019, 44(10): 121-124.
- [13] ZHANG Renhui, CHEN Qi, FAN Xiaoqiang, 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(14): 3887-3893.
- [14] WAN Gao, WU Qing, YAN Xinping, et al. Tribological properties of the plate valve and rotor material of hydraulic vane motor on different ambient temperature[J]. *Wear*, 2019, 426/427: 887-895.
- [15] ERDEMIR A, RAMIREZ G, ERYILMAZ O L, et al. Carbon-based tribofilms from lubricating oils[J]. *Nature*, 2016, 536(7614): 67-71.
- [16] LIU Fei, LI Li, MO Fuyao, et al. A catalyzed-growth route to directly form micropatterned WO₂ and WO₃ nanowire arrays with excellent field emission behaviors at low temperature[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(12): 5193-5199.
- [17] BERMAN D, DESHMUKH S A, SANKARANARAYANAN S K R S, et al. Extraordinary macroscale wear resistance of one atom thick graphene layer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, doi:10.1002/adfm.201401755.
- [18] GUSAIN R, MUNGSE H P, KUMAR N, et al. Covalently attached graphene-ionic liquid hybrid nanomaterials: synthesis, characterization and tribological application[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(3): 926-937.
- [19] 张仁辉, 鲁志斌, 王立平. 载荷对氟硅共掺杂类金刚石摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2016, 36(1): 84-91.
ZHANG Renhui, LU Zhibin, WANG Liping. Effect on the tribological properties of F and Si codoped diamond-like carbon film[J]. *Tribology*, 2016, 36(1): 84-91.
- [20] GAN Chaoliang, LIANG Ting, LI Wen, et al. Amine-terminated ionic liquid modified graphene oxide/copper nanocomposite toward efficient lubrication[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 491:105-115.
- [21] LI Hao, PU Jinbin, ZHANG Renhui. Long-term corrosion protection of Q235 steel by graphene oxide composite coating[J]. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2019, 7(4): 045022.