石墨烯负载纳米 LaF3 复合材料的摩擦学性能

乔玉林 1,2 , 赵海朝 1 , 臧 艳 1 , 张 庆 1

- (1. 装甲兵工程学院 装备再制造国防科技重点实验室, 北京 100072)
- (2. 装甲兵工程学院 机械产品再制造国家工程研究中心, 北京 100072)

摘 要:采用液相超声直接剥离法制备了石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料,用 SEM、TEM 对其形貌进行了表征,利用 多功能往复摩擦磨损试验仪考察了石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料在纯水中的摩擦磨损性能。通过 SEM、XPS 分别分析了磨痕表面的形貌、典型元素的化学状态,初步探讨了石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料在纯水中的润滑机理。结果表明:纳米 LaF₃ 均匀分布于多层石墨烯片层表面和层间,其粒径为 5~50 nm;其作为纯水添加剂具有良好的减摩抗磨性能,如试验载荷 10 N,添加剂浓度 0.01%(质量分数)时,与纯水润滑时相比,石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料水分散体系润滑下平均摩擦系数和磨损体积分别下降 34.35%和 52.40%,这主要是由于复合材料在磨损表面形成的吸附膜、摩擦化学反应膜发生协同作用,改变了水的磨损机理,抑制了 Fe 的氧化,使得摩擦表面的摩擦磨损得到减轻。

关键词: 石墨烯; 纳米 LaF3; 复合材料; 摩擦学性能; 磨损机理

中图法分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1293-06

近年来,基于石墨烯(GN)极薄的层状结构和优异的力学性能,以及作为碳质固体润滑材料的基本结构单元,石墨烯的摩擦学性能成为摩擦学领域的研究热点。Lin等[1]对比研究了多层石墨烯膜和裸露的 Si 表面的摩擦学性能,发现多层石墨烯膜表现出更小的摩擦力,主要是因为石墨烯膜表面的修剪和内层碳原子之间化学键断裂。Song等[2]对比研究了氧化石墨烯与氧化碳纳米管作为水润滑添加剂的减摩抗磨性能,发现试验载荷 60 N,添加剂质量分数为 1.0%时,氧化石墨烯的水润滑摩擦系数仅为氧化碳纳米管的 67%,且摩擦副磨损很小。Liu等[3]研究了氧化石墨烯作为水润滑添加剂的摩擦学性能,发现氧化石墨烯使陶瓷对偶的摩擦跑合期由纯水润滑时的 2000 s 缩短到 250 s,使陶瓷对偶的摩擦系数显著降低,初始摩擦系数由 0.6 降低至 0.1,进入到稳态摩擦后,其摩擦系数减小至 0.01。

由于纳米材料具有小尺寸效应、量子尺寸效应等特性,其在摩擦学中的应用和开发具有重要的价值。而纳米稀土化合物由于其特殊的电子结构及不同于其它材料的物理和化学性能,使得稀土化合物具有良好的摩擦学性能。张杰^[4]在四球摩擦磨损试验机上考察了二烷基聚乙二醇硫代磷酸酯(DTP-10)修饰的三氟化镧在纯水中的摩擦学性能,发现其作为水基添加剂具有良好的摩擦学性能,可显著提高纯水的减摩抗磨性

能。石墨烯、纳米 LaF₃ 单独作为润滑添加剂均表现出良好的摩擦学性能,但石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料的摩擦学性能还没有相关报道。因此,本研究通过液相超声直接剥离法一步制备石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料(GN/LaF₃),用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)、X 射线能谱仪(EDX)分别分析 GN/LaF₃的微观结构和元素组成,在多功能往复摩擦磨损试验仪上考察 GN/LaF₃ 作为纯水添加剂的摩擦学行为,用扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)分析磨痕表面形貌和典型元素的化学状态,初步探讨GN/LaF₃在纯水中的磨损机理。

1 实验

试验所用的原料:膨胀石墨,工业级;纳米 LaF₃ 粒子,5~10 nm;二甲基亚砜,分析纯;丙酮,分析纯;乙醇,分析纯;所有试验用水均为去离子水。

按比例称取膨胀石墨和纳米 LaF₃,利用超声波材料乳化分散器将膨胀石墨和纳米 LaF₃ 均匀分散在二甲基亚砜中,然后放入超声波细胞粉碎机中进行超声剥离,工作时间为 3 h,其工作参数为: 功率 50 W,超声时间 4 s,间隔时间 2 s。超声结束后,静置 3~5 min,取下部黑色浑浊液体进行高速离心分离,并用乙醇洗至中性,最后在真空干燥箱中 60 ℃烘干(≥24 h),获

得 GN/LaF3。

用环境扫描电镜(SEM)和场发射透射电子显微镜 (TEM)观察 GN/LaF3 的微观形貌,用 X 射线能谱仪 (EDX)分析 GN/LaF3元素组成。在 MFT-R4000 型多功 能往复摩擦磨损试验仪上考察 GN/LaF3 水分散体系的 摩擦磨损性能,用三维形貌仪测量下试样的磨损体积。 磨损试验过程:固定试验载荷加至上试样,下试样随 试验台运用偏心轮原理, 以设定的频率实现高速往复 运动,通过传感器获取摩擦时的摩擦力信号,通过试 验仪自带软件得到摩擦因数曲线。试验条件: 频率 5 Hz, 摩擦行程 10 mm, 试验时间 10 min。所用上试样 为直径 6 mm 的 GCr15 钢球, 硬度 7700 MPa; 下试样 为尺寸 20 mm×2.5 mm 的 45 钢, 硬度为 2500~3000 MPa。用环境扫描电镜(SEM)、X 射线光电 子能谱仪(XPS)分别分析下试样磨痕表面形貌和典型 元素化学状态。XPS 分析时,用 Al-Kα 辐射(光电子能 量 1486.6 eV), 東斑大小 400 μm, 通过能 100.0 eV, 步长 1.0 eV, 结合能测量精度±0.05 eV。

2 结果与分析

2.1 石墨烯负载纳米 LaF₃复合材料表征

图 1 给出了 GN 和 GN/LaF₃ 的 SEM 图像。可以看出,石墨烯具有趋向于规则的层状结构,片层表面有自然的皱褶和卷曲。GN/LaF₃ 中的纳米 LaF₃ 均匀分布在石墨烯层表面或层间。

图 2 给出了 GN/LaF_3 的 TEM 图像、HRTEM 图像以及选区电子衍射(SAED)花样。从图 2a 可以看出,纳米 LaF_3 均匀分布在石墨烯片层表面,粒径在 $5\sim50$ nm。图 2b 为高分辨透射电镜图像,由 DigitalMicrograph 软件对晶面面间距进行模拟计算,1.71 和 1.38 nm 的晶格间距分别可以标定为 LaF_3 的(221)晶面和(411)晶面。图 2c 为 GN/LaF_3 选区电子衍射花样,可以看出, GN/LaF_3 为多晶结构,且具有很窄的尺寸分布[4]。

图 3 给出了 GN/LaF3 的 EDX 能谱。可以看出,

测试样品含有 C、La、F 和 Cu 4 种元素, 其中, Cu 元素来自于 Cu 微栅薄膜 (承载测试样品), 这说明纳 米 LaF₃ 确实已负载在石墨烯上。

2.2 石墨烯负载纳米 LaF3 复合材料的摩擦性能

图 4 给出了纯水及浓度为 0.01%的 GN 和 LaF₃ 物理混合物(质量配比 1:1, GN+LaF₃)水分散体系、GN/LaF₃ 水分散体系润滑下的摩擦系数与试验时间的关系曲线。可以看出,与纯水润滑时相比,GN/LaF₃ 水分散体系与(GN+LaF₃)水分散体系润滑下的摩擦系数均有不同程度降低,这说明 GN/LaF₃ 与(GN+LaF₃)均能改善纯水的减摩性能,其中 GN/LaF₃ 的改善效果更佳。这也进一步说明 GN/LaF₃ 不是 GN 和 LaF₃ 的简单物理混合,而是一种新型纳米复合材料。

图 5 给出了纯水和不同分散体系润滑下的平均摩擦系数和磨损体积随试验载荷的关系曲线。从图 5a

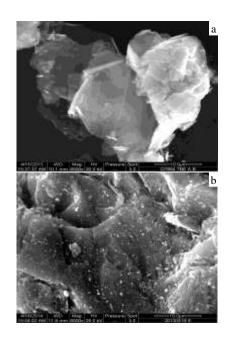


图 1 石墨烯和 GN/LaF₃ 的 SEM 图像 Fig.1 SEM images of graphene (a) and GN/LaF₃ (b)

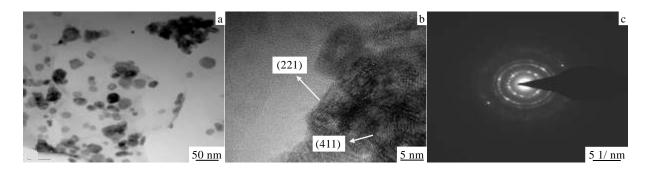


图 2 GN/LaF₃的 TEM、HRTEM 像及 SAED 花样

Fig.2 TEM (a), HRTEM (b) images and SAED pattern (c) of GN/LaF₃

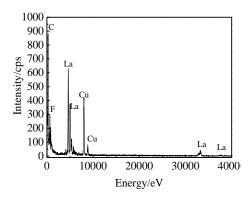


图 3 GN/LaF₃的 EDX 能谱 Fig.3 EDX spectrum of GN/LaF₃

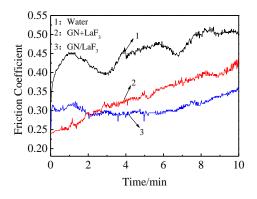


图 4 摩擦系数与试验时间的关系 Fig.4 Friction coefficients vs time

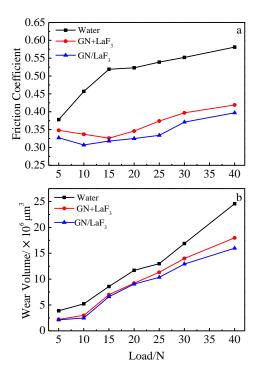


图 5 摩擦系数和磨损体积与试验载荷的关系 Fig.5 Friction coefficients (a) and wear volume (b) vs load (0.01%)

可以看出,GN/LaF₃水分散体系润滑下的平均摩擦系数 小于纯水和(GN+LaF₃)水分散体系的平均摩擦系数,这 说明 GN/LaF₃ 能改善纯水的减摩性能,且性能优于 (GN+LaF₃)。GN/LaF₃ 水分散体系的平均摩擦系数随着 试验载荷的增加呈现出先减小后增加的变化趋势,试验 载荷 10 N时,平均摩擦系数最低,较纯水润滑时下降 幅度为 34.35%。从图 5b 可以看出,GN/LaF₃ 水分散体系润滑下的磨损体积小于纯水和(GN+LaF₃)水分散体系的磨损体积,这说明 GN/LaF₃ 能改善纯水的抗磨性能,且性能优于(GN+LaF₃)。GN/LaF₃ 水分散体系的磨损体积随着试验载荷的增加而逐渐增加,试验载荷 10 N时,磨损体积为 2.48×10⁶ μm³,较纯水润滑下降 52.40%。

图 6 给出了纯水和不同分散体系润滑下的平均摩擦系数和磨损体积随添加剂浓度的关系曲线。从图 6a可以看出,GN/LaF₃ 水分散体系润滑下的平均摩擦系数小于(GN+LaF₃)水分散体系,且随着添加剂浓度的增加呈现出先减小后增大的变化趋势,添加剂浓度0.01%时,GN/LaF₃ 水分散体系具有最低的平均摩擦系数。从图 6b 可以看出,GN/LaF₃ 水分散体系润滑下的磨损体积小于(GN+LaF₃)水分散体系,且随着添加剂浓度的增加呈现先减小后增大的趋势,其中添加剂浓度为 0.01%时,GN/ LaF₃ 水分散体系润滑下的磨损体积具有最小值。

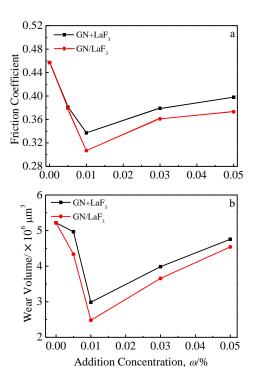


图 6 摩擦系数和磨损体积与添加剂浓度的关系曲线 Fig.6 Friction coefficients (a) and wear volume (b) vs addition concentration (10 N)

2.3 磨痕表面分析

2.3.1 磨痕形貌分析

图 7 给出了纯水和不同分散体系润滑下磨痕表面的 SEM 图像。从图 7a 可以看出,纯水润滑下的磨痕表面有严重的黏着和腐蚀凹坑,其磨损机制应为粘着磨损和严重的腐蚀磨损;从图 7b 可以看出,(GN+LaF₃)水分散体系润滑下的磨痕表面存在密集的较深犁沟和明显的腐蚀凹坑,同时可见明显的少量纳米颗粒散落在磨痕表面,这些纳米颗粒是造成犁沟的主要原因,其磨损机制应为磨粒磨损但伴随较严重的腐蚀磨损;从图 7c 可以看出,GN/LaF₃水分散体系润滑下的磨痕表面平整光滑,仅有轻微的擦伤和腐蚀痕迹,其磨损机制应为轻微的磨粒磨损和轻微的腐蚀磨损,这说明GN/LaF₃比(GN+LaF₃)能更好地改善纯水的抗磨性能。

2.3.2 磨痕表面特征元素的化学价态分析

图 8 给出了纯水润滑下磨痕表面特征元素的 XPS 解叠图谱。根据 C 1s 谱峰,磨痕表面 C 元素不能准确的进行分峰分析;根据 NIST XPS Database 数据库中各元素的标准数据,O 元素电子结合能在 530.00,530.25,530.52,531.45 eV 的物质分别归属于 FeO、 Fe_2O_3 、

Fe₃O₄、FeO; Fe 元素的电子结合能在 706.72, 707.62, 709.34,710.47,711.08 eV 的物质分别归属于 Fe、Fe₃C、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄,其中 FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄为摩擦过程的氧化产物。根据 Fe 2p 谱峰中各解叠峰的积分面积大小可估算出 Fe、Fe₃C、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄的相对含量比例为 9.9:13.9:23.1:27.3:25.8,相对含量从大到小的排序为 Fe₂O₃>Fe₃O₄>FeO>Fe₃C>Fe。

图 9 给出了 GN/LaF₃ 水分散体系润滑下磨痕表面特征元素的 XPS 解叠图谱。根据 F 1s、La 3d 谱峰并不能准确分析磨痕表面 F、La 元素的化学价态。C 元素电子结合能在 284.48,284.68,284.93,285.43,286.28,286.78,288.68 eV 的物质、化学物、官能团分别归属于 C、C-C/C-H、C=C/C₆H₅CHO、PhCO/CH₂CO、C-O、C=O、CF/CF-CF₂,其中 C=C 为石墨烯最基本的化学键碳碳双键,C₆H₅CHO 和 PhCO 中苯环结构与石墨烯最基本的结构相对应^[5],根据 CF/CF-CF₂的存在可知磨痕表面存在少量 F 元素。O 元素电子结合能在 529.47,529.89,530.39,530.99,531.12,531.66,532.32,533.33 eV 的物质或化学键分别归属于 FeO、FeOOH、Fe₃O₄、C-O、LaOOH、Fe-OH、C-O、C=O/C-O,根据 LaOOH 的存在可知磨痕表面存在少量La 元素。Fe 元素电子结合能在 706.53,709.78,710.89,

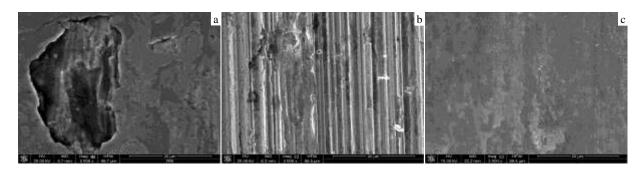


图 7 不同润滑体系下磨痕表面的 SEM 图像

Fig. 7 SEM morphologies of the worn surface lubricated with different systems (10 N, 0.01%): (a) water, (b) GN+LaF₃, and (c) GN/LaF₃

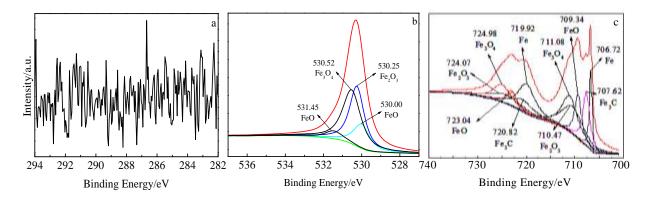


图 8 纯水润滑下磨痕表面特征元素的 XPS 解叠谱

Fig. 8 Curved-fitted XPS spectra of the typical elements on the worn surface lubricated with water: (a) C 1s, (b) O 1s, and (c) Fe 2p

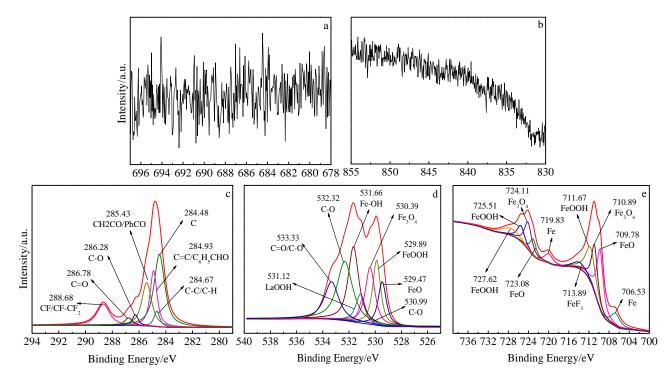


图 9 GN/LaF₃ 水分散体系润滑下磨痕表面特征元素的 XPS 解叠谱

Fig.9 Curved-fitted XPS spectra of the typical elements on the worn surface lubricated with GN/LaF₃:
(a) F 1s, (b) La 3d, (c) C 1s, (d) O 1s, and (e) Fe 2p

表 1 纯水和 GN/LaF₃水分散体系润滑下磨痕表面典型元素 的 XPS 解析

Table 1 Curved-fitted XPS spectra of the typical elements on the worn surface lubricated with pure water and GN/LaF₃ water-dispersing system

Element	Pure water	GN/LaF ₃
С		C, C-C/C-H, C=C/C ₆ H ₅ CHO,
		CH ₂ CO/PhCO, C-O, C=O,
		CF/CF-CF ₂
Fe	Fe, Fe ₃ C, FeO,	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , FeOOH, FeF ₃
	Fe_2O_3 , Fe_3O_4	
O	FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	FeO, FeOOH, Fe ₃ O ₄ , C-O,
		LaOOH, Fe-OH, C=O/C-O

711.67,713.89 eV 的物质分别归属于 Fe、FeO、Fe₃O₄、FeOOH、FeF₃,其中 Fe 为 45 钢本身成分,FeO、Fe₃O₄、FeOOH 为摩擦过程的氧化产物, FeF₃是 Fe 与 LaF₃发生摩擦化学反应而生成。根据磨痕表面 C、O、Fe 元素 XPS 解叠图谱分析可以看出,GN/LaF₃ 水分散体系润滑下磨痕表面存在 C、F 和 La,且其均来源于 GN/LaF₃。根据 Fe 2p 谱峰中各解叠峰的积分面积大小可估算磨痕表面 Fe、FeO、Fe₃O₄、FeOOH、FeF₃的相对含量的比例为 10.07:31.67:23.38:27.64:7.24,相对含量从大到小的排序为 FeO>FeOOH>Fe₃O₄>Fe>FeF₃。单质 Fe 的含量为 10.07%,略大于纯水润滑下磨痕表

面单质 Fe 的含量 9.90%,GN/LaF₃ 水分散体系润滑下磨痕表面 Fe 的高价态 Fe₃O₄含量为 23.38%,远低于纯水润滑下磨痕表面 Fe 的高价态 Fe₂O₃和 Fe₃O₄含量,这说明 GN/LaF₃ 的存在在一定程度上阻止了摩擦过程中单质 Fe 的氧化。另外,Fe 的氧化物、La 的化合物、F 的化合物的存在说明磨痕表面发生了复杂的摩擦化学反应。

2.4 磨损作用机理分析

从上述试验与分析可以看出, GN/LaF₃、(GN+LaF₃) 均改善了纯水的减摩抗磨性能, 其中 GN/LaF₃的改善 效果更佳,这可能是因为(GN+LaF₃)中的纳米 LaF₃不 能很好在纯水中分散而团聚形成颗粒,使得摩擦磨损 较为严重;而 GN/LaF₃ 负载的纳米 LaF₃ 均匀分布在石 墨烯片层表面或层间,随石墨烯沉积吸附在磨损表面, 与石墨烯发挥协同效应,很好的发挥纳米润滑作用, 同时在摩擦反复作用下发生复杂的摩擦化学反应,生 成摩擦化学反应膜,其磨损机理分析如下:在摩擦试 验开始时,在摩擦力反复作用下,GN/LaF₃ 对摩擦接 触表面的微凸体实现"微抛光",使摩擦接触表面趋于 平整规则;GN/LaF₃ 可以在摩擦接触表面沉积吸附, 进而填充摩擦表面的微坑,起到纳米修复作用,同时 形成物理吸附膜,并在摩擦剪切应力和压应力作用下, 由于石墨烯片层表面均匀负载了纳米 LaF₃,层与层之间作用力减弱,层与层之间更容易发生滑动分离,进而在摩擦接触表面又形成一层石墨烯吸附膜。随着摩擦过程的继续,摩擦表面局部温度不断升高,在摩擦接触区的高温高热和压应力作用下,石墨烯表面含氧官能团发生分解,其表面活性增强,而纳米 LaF₃ 发生摩擦分解,与此同时稀土氟化物中的氟离子有着非常活跃的化学特性,与石墨烯一同在摩擦表面发生摩擦化学反应,形成碳质膜、氧化铁膜及稀土氧化膜^[6-8],阻止了摩擦副间的直接接触,并抑制 Fe 的氧化,使摩擦表面的磨损得到减轻。而根据磨痕表面特征元素的XPS 分析可以推断,在发挥减摩抗磨作用中,摩擦过程产生的氧化物起着主要作用。

3 结 论

- 1) 利用液相超声剥离法,在二甲基亚砜中使用膨胀石墨、纳米 LaF₃ 为原料,制备出石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料,纳米 LaF₃ 均匀地分布在石墨烯片层表面及层间,其粒径为 5~50 nm。
- 2) 石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料能显著改善纯水的摩擦磨损性能。当载荷 10 N,石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料的浓度为 0.01%时,摩擦磨损性能最佳,与纯水润滑时相比,摩擦系数和磨损体积分别下降 34.35%和 52.40%。
- 3) 石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料改善了磨痕表 面形貌,并使纯水的磨损机理由黏着磨损和严重的腐

蚀磨损转变为轻微的磨粒磨损和轻微的腐蚀磨损。这是因为石墨烯负载纳米 LaF₃ 复合材料在磨损表面形成的物理吸附膜和含石墨烯、Fe 的氧化物以及稀有元素的摩擦化学反应膜发生协同作用,抑制了 Fe 的氧化,使得磨损表面的摩擦磨损得到减轻,而摩擦过程产生的氧化物起着主要作用。

参考文献 References

- [1] Lin L Y, Kim D E, Kim W K. Surf Coat Techn[J], 2011, 205(20): 4864
- [2] Song H J, Li N. Applied Physics A[J], 2011, 105(1): 827
- [3] Liu Y H, Wang X K, Pan G S et al. Science China Technological Sciences[J], 2013, 56(1): 152
- [4] Zhang Jie(张 杰). The Thesis for Master Degree(硕士论文)
 [D]. Kaifeng: Henan University, 2013
- [5] Chen Yongsheng(陈永胜), Huang Yi(黄 毅). Graphene, New Two-Dimensional Carbon Nanomaterial(石墨烯: 新型二维碳 纳米材料)[M]. Beijing: Science Press, 2013: 11
- [6] Chen Rong(陈 荣), Li Yi(李 屹), Zhou Yuankang(周元康) et al. Lubrication Engineering(润滑与密封)[J], 2011, 36(12): 50
- [7] Yu Guoxian(余国贤), Zhou Xiaolong(周晓龙), Li Zhiliang(李 志良) et al. Lubrication Engineering(润滑与密封)[J], 2007, 32(7): 9
- [8] Ma Xuehui(马雪慧), Zhao Yanbao(赵彦保), Wu Zhishen(吴志申). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)[J], 2008, 24(11): 2037

Tribological Properties of Graphene-Based LaF₃ Nanocomposite Materials

Qiao Yulin^{1,2}, Zhao Haichao¹, Zang Yan¹, Zhang Qing¹

- (1. National Key Laboratory of Remanufacturing, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)
 - (2. National Engineering Research Center for Mechanical Product Remanufacturing,

Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: Graphene-based LaF₃(GN/LaF₃) nanocomposite materials were prepared by Liquid-phase Ultrasonic Exfoliation. The morphologies of GN/LaF₃ nanocomposite materials were characterized by SEM and TEM. The tribological properties of the nanocomposite materials as a water additive were investigated using a multi-functional reciprocating friction and wear tester. The lubrication mechanism was discussed based on the results of SEM, and XPS. The results show that the LaF₃ nanoparticles with the size of 5~50 nm, are densely and homogeneously deposited on the surface of multilayer graphene sheets. The GN/LaF₃ nanocomposite materials exhibit good friction-reducing and anti-wear performance. Compared with pure water, it can reduce the friction coefficient by 34.35% and the wear mass by 52.40% under the load 10 N and concentration 0.01 wt%. It is attributed to the effect of the adsorption membrane and tribochemistry reaction films which inhibit the oxidation of Fe and reduce the wear.

Key words: graphene; nano LaF3; composite material; tribological property; wear mechanism

0086-10-66718476, E-mail: qiaoyulin1010@sina.com