

片状纳米 MoS₂ 的制备及其在油润滑中的减摩抗磨性能研究

梅堂杰, 郭俊德, 李月, 刘奇, 董光能

(西安交通大学 机械工程学院 现代设计及转子轴承系统教育部重点实验室, 西安 710049)

摘要: **目的** 探究片状纳米 MoS₂ 的制备工艺及其在油润滑中的减摩抗磨性能。**方法** 以钼酸钠和硫脲为原料, 采用水热反应法在 220 °C 条件下制备片状纳米 MoS₂, 利用红外 (FT-IR)、X 射线衍射仪 (XRD)、透射电镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM)、能量色散谱仪 (EDS) 表征纳米颗粒的化学成分、晶体结构等理化性质。使用硅烷偶联剂 (KH570) 对其进行表面包覆改性, 并使用超声处理将其分散到石蜡油中, 形成润滑油分散体系。采用球-盘式摩擦磨损试验机对其作为添加剂在润滑油中的减摩抗磨性能进行考查, 通过 SEM、EDS 等结果建立理论模型, 并探究其减摩抗磨机理。**结果** 制备出粒径在 30~100 nm 的片状纳米级 MoS₂。石蜡油中添加片状纳米 MoS₂ 可以显著改善其摩擦学性能。当添加量为 1.0% (质量分数) 时, 摩擦系数比用纯石蜡油低约 53.4%, 磨斑直径比用纯石蜡油降低约 41.1%。当用纯石蜡油作为润滑剂时, 对偶盘磨损表面表现出了明显的犁沟磨损, 而当用纳米润滑油作为润滑剂时, 对偶盘的磨痕宽度最高降低了 43.9%。**结论** 片状纳米 MoS₂ 可随润滑油流动进入摩擦接触界面, 并随着界面的相对滑动吸附在摩擦表面形成沉积膜, 从而达到减摩耐磨的效果。

关键词: 片状纳米 MoS₂; 硅烷偶联剂; 表面包覆改性; 润滑油添加剂; 减摩抗磨性能; 减摩抗磨机理

中图分类号: TG356.16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0129-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.019

Preparation of Flaky Nano-MoS₂ and Its Anti-friction and Anti-wear Performance in Oil

MEI Tang-jie, GUO Jun-de, LI Yue, LIU Qi, DONG Guang-neng

(Key Laboratory of Modern Design and Rotor-Bearing System of Education Ministry, School of Mechanical and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT: The work aims to study the preparation method of Flaky nano-MoS₂ and its tribological applications in oil lubrication. Flaky nano-MoS₂ was prepared by hydrothermal reaction at 220 °C with sodium molybdate and thiourea as raw materials. The chemical compositions, crystal structure and other physicochemical properties of the nano-sheets were characterized by FT-IR, XRD, HRTEM and EDS, respectively. After the surface was coated and modified by silane coupling agent (KH570), KH-MoS₂ was dispersed into the paraffin oil through ultrasonic treatment to form the lubrication oil disperse system. Further, the

收稿日期: 2018-04-24; 修订日期: 2018-06-15

Received: 2018-04-24; Revised: 2018-06-15

作者简介: 梅堂杰 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米润滑。

Biography: MEI Tang-jie (1993—), Male, Master, Research focus: nano-lubrication technology.

通讯作者: 董光能 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为磨损与剩余寿命评估、纳米润滑技术等。

Corresponding author: DONG Guang-neng (1965—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: wear and residual life assessment, nano-lubrication technology.

tribological properties of nano-sheets in the composite lubrication oil as additives were tested on a ball-on-disk tribometer. The theoretical model was established according to the results of SEM, EDS, etc. And the tribological properties were investigated. The flaky nano-MoS₂ with the sizes of 30~100 nm was prepared. The tribological performance of paraffin oil could be significantly improved after the surface-coated MoS₂ was added. When the additive amount of MoS₂ was 1.0 wt%, the coefficient of friction (COF) was 53.4% lower than that of pure paraffin oil and the diameter of the wear tracks was 41.1% less than that of pure paraffin oil. Besides, obvious furrows could be observed on the surface of the disk when pure paraffin oil was used as lubricant. The width of wear track with nano-oil as lubricant decreased by 43.9% to the maximum extent. KH-MoS₂ can flow into the frictional contact interface along with the lubricant and form a deposited film on the contact region by being attached to the friction surface as the interface slides relatively to achieve excellent friction-reducing and wear-resisting effect.

KEY WORDS: flaky nano-MoS₂; silane coupling agent; surface modification; lubricating oil additives; anti-friction and anti-wear property; anti-friction and anti-wear mechanism

润滑油添加剂在提高润滑油减摩抗磨性能方面有着举足轻重的作用,其应用对润滑油的性能有较大的提高^[1-3]。近年来,纳米颗粒因具有特殊的理化性质,可作为润滑油添加剂,改善界面的摩擦磨损性能,因而得到了广泛的关注^[4-6]。随着润滑油在界面间的流动,纳米颗粒通过微滚动、填补修复和沉积成膜等方式,可以对摩擦表面进行修补防护,进而达到延长机械部件使用寿命的目的^[7]。

MoS₂ 具有独特的六方晶系层状结构,层内是由“S-Mo-S”三原子形成的三明治结构,层与层之间通过很弱的范德华力结合^[8-11]。因为纳米级 MoS₂ 比微米级 MoS₂ 更易在摩擦表面形成润滑膜,因此将其作为润滑油添加剂能更加有效地提高润滑油抗磨减摩的性能^[12-13],也由此使得 MoS₂ 纳米材料成为当下众多摩擦学研究者研究的热点^[14-15]。目前纳米 MoS₂ 的合成方法有高温硫化法^[16]、前驱体分解法^[17-18]、化学沉积法^[19]、模板法^[20]、超声法^[21]、熔盐法^[22]等。Hongxing Wu 等^[23]采用机械球磨法制备的 MoS₂ 纳米润滑油表现出良好的减摩抗磨性能,摩擦系数可低至 0.09,但其制备工艺周期长、造价较高,制备出的纳米片粒径相对较大(>200 nm),颗粒粒径越大越不利于纳米颗粒减摩抗磨作用的发挥^[11]。霍英杰等^[11]以钼酸钠和硫代乙酰胺为原料制备了粒径在 100~190 nm 的球状和花状纳米 MoS₂,其作为润滑油添加剂可显著提高润滑油的极压性能,但没有明确其摩擦学性能。孟庆娟等^[22]利用四硫代钼酸铵和乙二醇为原料,制备了粒径在 40 nm 左右的 MoS₂ 纳米颗粒,其作为水基添加剂能明显提高水的减摩抗磨性能,摩擦系数可低至 0.13。沃恒洲等^[9]以硫化钠和钼酸钠为原料,在氢气氛围煅烧,制得的粒径为 30 nm 左右的 MoS₂ 纳米颗粒比微米级 MoS₂ 更容易在摩擦副表面吸附沉积,从而促进摩擦化学反应形成润滑膜,获得较好的减摩抗磨性能。此种方法的煅烧过程需要氢气气氛,具有一定危险性,且制得的产物中含有 H₂S 等有毒气体,不利于环境保护和绿色生产。与上述所报道的 MoS₂ 纳米材料的合成方法相比,本研究所采用的化学合成法

具有产物纯度高、粒径小、制备过程绿色简单等优点,可为 MoS₂ 纳米颗粒在摩擦学等相关领域的应用提供一定的参考。

文中以二水合钼酸钠为 Mo 源,以硫脲作为 S 源,以乙醇水溶液作为溶剂和还原剂,在 220 °C 密封条件下制备出粒径为 30~100 nm 的片状 MoS₂,并进一步应用硅烷偶联剂对其进行表面修饰改性,最后通过超声处理使 MoS₂ 纳米颗粒在石蜡油中达到较好的分散效果。通过 XRD、FT-IR 和 TEM 等对片状纳米 MoS₂ 的结构进行了表征,并对 MoS₂ 纳米片的减摩抗磨性能进行了测试,最后分析了片状纳米 MoS₂ 作为润滑油添加剂的润滑机理。

1 试验过程

1.1 材料

采用化学反应制备 MoS₂ 纳米材料,所用原料见表 1。

表 1 试验原料
Tab.1 Raw experimental reagents

试剂名称	规格	生产厂家
二水合钼酸钠 (Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O)	分析纯	天津市化学试剂四厂
硫脲 (H ₂ NCSNH ₂)	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
无水乙醇 (CH ₃ CH ₂ OH)	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司

1.2 水热法制备及表面修饰

称取 1.2 g 钼酸钠和 1.55 g 硫脲依次加入到 60 mL 乙醇水溶液(乙醇质量分数为 10%)中,在室温(20 °C)下搅拌至颗粒全部溶解后装入聚四氟乙烯高温反应釜内,置于 220 °C 密闭条件下反应 24 h。

反应完后用去离子水和无水乙醇将反应产物多次清洗抽滤，真空干燥 12 h 后得到黑色 MoS₂ 粉末。

取 100 mg KH570、100 mg 蒸馏水和 1.8 g 无水乙醇配制成混合溶液，在 80 ℃ 恒温水浴条件下搅拌水解 3 h，制成改性剂溶液备用^[24]。取 20 mg 所制备的 MoS₂ 纳米颗粒加入到改性剂溶液中，并在 50 ℃ 超声处理 1 h。将产物用无水乙醇和蒸馏水反复过滤，并在 60 ℃ 真空条件下干燥 12 h，得到 KH570 修饰的片状纳米 MoS₂（简称为 KH-MoS₂ 纳米片）。

1.3 样品表征及性能测试

1.3.1 测试方法

通过 X 射线衍射试验（XRD，德国布鲁克公司生产，Cu-Kα 激发源，波长 λ 值为 0.1541 nm，管电压为 40.0 KV，管电流为 40.0 mA）对 MoS₂ 纳米片进行晶体结构表征，2θ 衍射角的扫描范围为 10°~85°，扫描速度为 10 (°)/min。采用场发射扫描电镜（SEM，日本日立公司生产，S-3000N）观察测量片状纳米 MoS₂ 的形貌和尺寸，测试电压为 5.0 kV。采用透射电子显微镜（TEM，日本电子株式会社生产，JEM-2100）和高分辨率透射电子显微镜（HRTEM，日本电子株式会社生产，JEM-2100F）对制备出的片状纳米 MoS₂ 进行粒径和晶格层间距分析。采用 XPS（美国赛默飞世尔科技）对磨痕进行表征。

1.3.2 摩擦学测试

摩擦学试验采用球-盘往复试验，球-盘如图 1 所示。球采用 (AISI52100) 轴承钢，硬度为 (63.8±0.9) HRC，表面粗糙度为 Ra=0.018 μm。采用 GCr15 材质，直径为 30 mm，厚度为 5 mm，表面粗糙度为 Ra=(2±0.002) μm。采用多功能摩擦试验机（UMT-2，美国 CETR 公司）评价其摩擦磨损性能^[25]，试验条件：载荷为 6 N，滑动速度为 0.018 m/s，试验温度为室温。取制备好的 KH-MoS₂ 纳米片配成其质量分数分别为 0.1%、0.5%、1%、3% 的纳米油样（见表 2），并测试不同纳米油样的摩擦学性能，试验时间为 20 min。

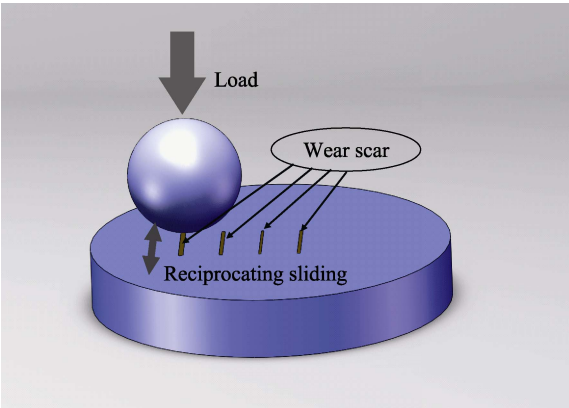


图 1 球-盘试验示意图
Fig.1 Schematic diagram of ball-disk test

表 2 不同的润滑油组成
Tab.2 Compositions of different lubricating oil samples

油样编号	油样成分
M01	纯石蜡油
M02	0.1wt% KH-MoS ₂ 纳米片+石蜡油
M03	0.5wt% KH-MoS ₂ 纳米片+石蜡油
M04	1wt% KH-MoS ₂ 纳米片+石蜡油
M05	3wt% KH-MoS ₂ 纳米片+石蜡油

2 结果与讨论

2.1 MoS₂ 的结构表征

未改性的片状纳米 MoS₂ 的 XRD 图谱如图 2 所示，其衍射图谱中特征峰呈现宽化现象，说明所制备的 MoS₂ 粒径较小^[26-27]。对照标准 PDF 卡片（JCPDS No. 37-1492）可知，在 14.4°、32.6°和 58.3°附近的衍射峰分别对应 2H-MoS₂ 的（002）、（100）、（110）晶面。所制备 MoS₂ 样品的 XRD 图谱在 13.3°、32.7°和 58.2°附近出现衍射峰，与标准 PDF 卡片一致。其中 32.7°和 58.2°的衍射峰分别对应 2H-MoS₂ 的（100）、（110）晶面。而 13.3°左右的衍射峰相对于标准 PDF 卡片中 2H-MoS₂ 的（002）晶面峰左移。文献报道（002）峰左移可能是受残余应力^[28-30]、（002）晶面卷曲^[31-33]或者分子堆积层数较少、层间作用力较弱^[34-35]等因素的影响，从而使得层间距增加，（002）晶面衍射峰向小角度移动。

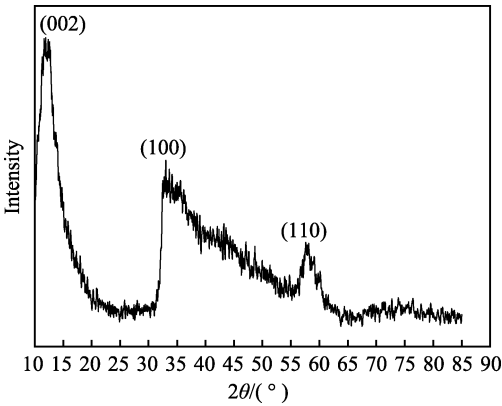


图 2 水热法制备的 MoS₂ XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of flaky nano-MoS₂ prepared by hydrothermal method

未改性的 MoS₂ 纳米片的 SEM 图片见图 3a，结果显示，所制备的 MoS₂ 纳米片为薄片状，平均粒径在 200 nm 以内。MoS₂ 粉体的 EDS 元素分析图谱见图 3b，所制备的粉体中 S 和 Mo 原子比为 1.7898，接近 MoS₂ 中 S 和 Mo 原子比^[36]。MoS₂ 粉体的 TEM 图片见图 3c，所制备的 MoS₂ 纳米片粒径在 30~100 nm 之间。MoS₂ 粉体的 SEM 和 EDS 结果确认了所制备产物为粒径在 30~100 nm 的薄片状 MoS₂。未改性的

MoS₂ 的 HRTEM 结果如图 3d 所示, 结果表明, MoS₂ 纳米片的层数在 10 层左右, 层间距为 0.67 nm。根据 Jade 软件中标准 PDF 卡片得知 (002), 晶面间距

$d=0.62$ nm, 小于本研究所制备的未改性 MoS₂ 的 0.67 nm, 这一结果与 XRD 分析中 (002) 衍射峰左移的结果相一致。

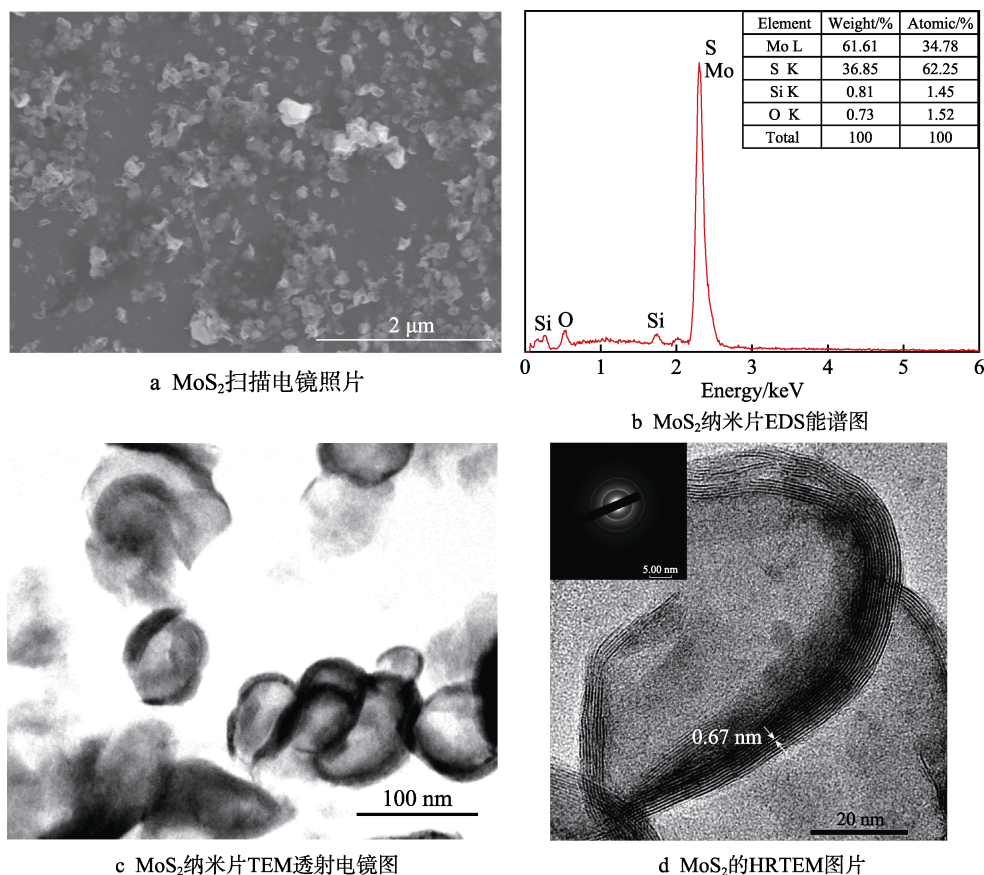


图3 MoS₂ 的形貌表征及成分分析

Fig.3 Image characterization and compositions of flaky nano-MoS₂: a) SEM image of flaky nano-MoS₂; b) EDS pattern of flaky nano-MoS₂; c) TEM image of flaky nano-MoS₂; d) HRTEM image of flaky nano-MoS₂

2.2 KH-MoS₂ 红外光谱 FT-IR 表征

使用红外光谱仪 (FT-IR) 对改性后的 KH-MoS₂ 纳米片进行表征, 结果见图 4。根据相关文献^[26,37-42] 可知: 图谱中在 2920 cm⁻¹ 处出现—CH₃ 的伸缩振动吸收峰, 在 2850 cm⁻¹ 处为—CH₂—的伸缩振动吸收

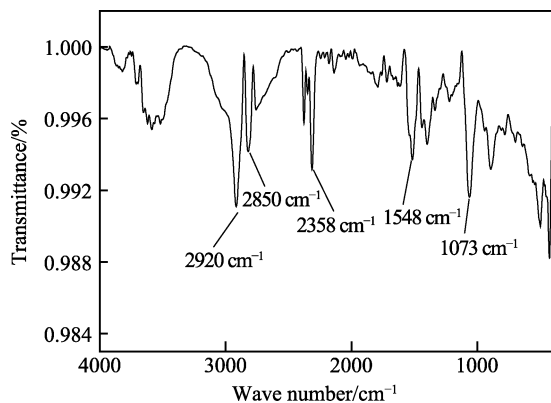


图4 KH570-MoS₂ 纳米片 FI-IR 图
Fig.4 FT-IR pattern for KH570-MoS₂ nano-sheets

峰, 在 2358 cm⁻¹ 处出现—S—H 的伸缩振动吸收峰, 在 1548 cm⁻¹ 处出现 S—Mo—S 的伸缩振动吸收峰, 在 1073 cm⁻¹ 处出现—Si—O—Mo—的吸收峰。说明 KH570 通过—Si—O—Mo—枝接反应成功包覆在 MoS₂ 纳米片表面。

2.3 摩擦系数与磨损量

采用 UMT-2 多功能摩擦试验机球-盘模块, 在载荷为 6 N、滑动速度为 0.018 m/s 的条件下对样品油 M01、M02、…、M05 (见表 2) 进行摩擦学试验, 为保证实验结果的准确性, 以上各组实验均重复三次。摩擦系数曲线如图 5a 所示, 结果表明, 纯石蜡油作为润滑剂时 (M01 油样) 的平均摩擦系数较高, 经过 200 s 的磨合期后, 摩擦系数逐渐增大, 并趋于稳定, 稳定后的摩擦系数约 0.16。而使用添加了 KH-MoS₂ 纳米片的油样 (M02、M03、M04 和 M05), 润滑时的摩擦系数普遍低于使用纯石蜡油 (M01) 油样, 约 0.08。对比磨合时间发现: 使用添加了 KH-MoS₂ 纳米片的油样润滑时的磨合期更短, 除使用 M02

(0.1%) 油样润滑时的磨合期为 180 s 外, 使用其余三组油样 (M03、M04 和 M05) 润滑时的磨合期均少于 50 s, 因此, KH- MoS_2 纳米片作润滑油添加剂具有降低磨合期的作用。使用添加了 KH- MoS_2 纳米片油样 (M02、M03、M04 和 M05) 润滑时的摩擦系数局部放大图如图 5b 所示, 使用 M04 (1%) 油样润滑时的减摩效果最为明显, 摩擦系数可低至 0.07。使用各油样润滑时的平均摩擦系数如图 5c 所示, 随着纳米颗粒含量的增加, 添加了 KH- MoS_2 纳米片油样的平均摩擦系数降低幅度较为明显, 使用 M04 (1%) 油

样润滑时的摩擦系数较纯石蜡油润滑的摩擦系数降低 53.4%。作为上试样的钢球的磨斑直径如图 5d 所示, 使用纯石蜡油油样润滑时的磨斑直径最大, 其尺寸约为 229.21 μm 。使用添加了 KH- MoS_2 的油样润滑时的磨斑直径均小于纯石蜡油润滑, 并随着含量的增加, 球上的磨斑直径也随之减小, 其中使用 M04 (1%) 油样润滑时的磨斑直径最小, 约为 135.06 μm , 相对于 M01 油样润滑, 磨斑直径降低了 41.1%。KH- MoS_2 添加量为 3% 时, 摩擦系数和磨斑直径有小幅提高, 但仍优于使用纯石蜡油润滑时的摩擦学性能。

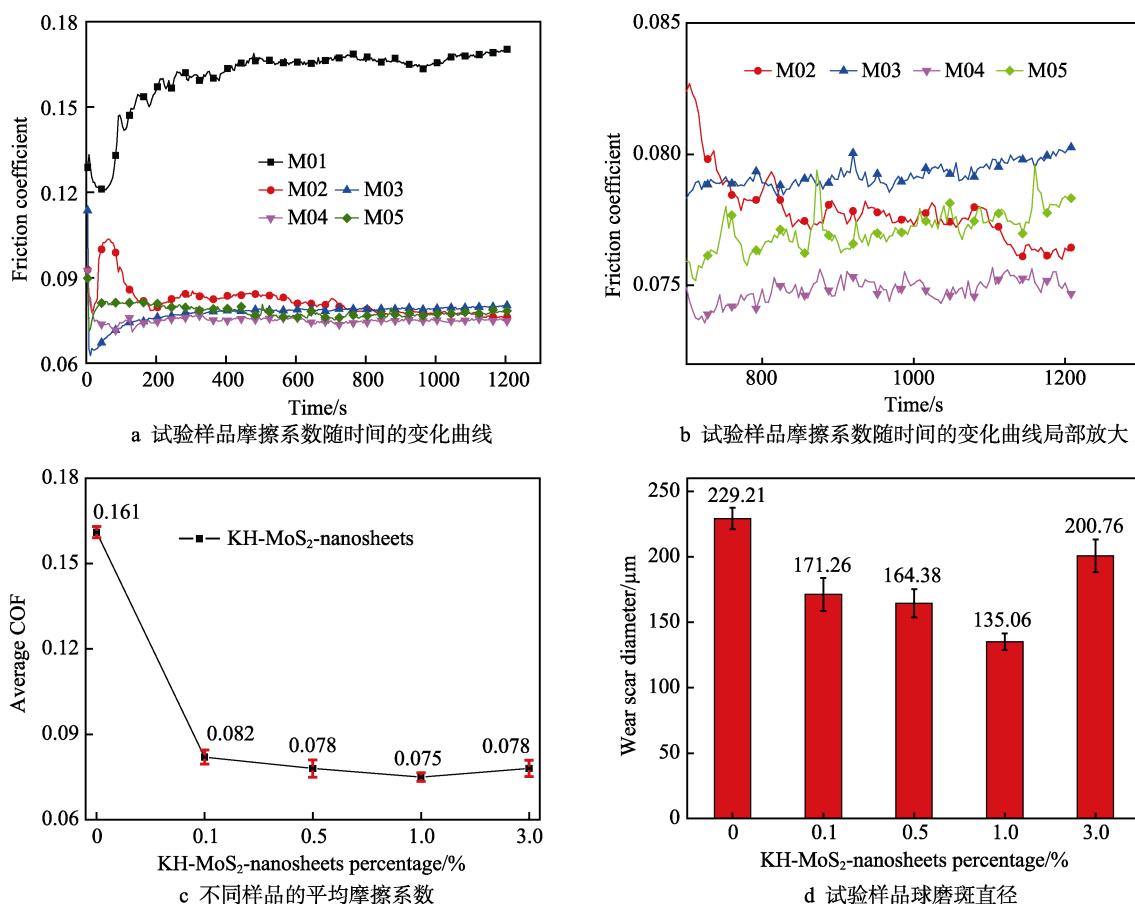


图 5 KH- MoS_2 摩擦磨损性能测试

Fig.5 Friction and wear performance test of KH- MoS_2 : a) curve of test sample friction coefficient along with time; b) partial enlargement plot of test sample friction coefficient along with time; c) average friction coefficient of different samples; d) ball wear spot diameter histogram of test sample

2.4 对偶盘的磨损表面分析

如图 6a 所示, 使用 M01 油样润滑时, 对偶盘磨痕宽度为 182.32 μm , 且对偶盘磨痕区域出现明显的犁沟。使用 M04 油样润滑时的磨损表面如图 6b 所示, 其表面相对光滑, 磨痕宽度也较窄, 仅为 102.21 μm , 较使用 M01 油样润滑时的对偶盘磨痕宽度低约 43.94%。

为进一步研究减摩耐磨机理, 通过 SEM 和 EDS 能谱对使用 M01 和 M04 油样润滑时的对偶盘磨损表面进行分析, 结果如图 7 所示。使用 M01 油样润滑

时, 对偶盘摩擦表面的磨损较为严重, EDS 结果表明, 其表面含有 Fe、C、Cr 和 O 和微量的 Si 元素, 各元素含量见图 7a。使用 M04 油样润滑时的磨痕中含有的 Mo、S、O 元素, 其分布如图 7d 所示, 说明磨痕区域保护膜中含有 MoS_2 。以上结果表明, 添加到石蜡油中的 KH- MoS_2 纳米片在摩擦过程中随石蜡油的流动进入到了摩擦接触间隙, 并且沉积在摩擦表面形成了转移膜。这一结果与 M04 油样润滑较 M01 油样润滑摩擦系数低, 球上磨斑直径小的结果相一致, 因此沉积在对偶盘表面上的润滑转移膜是摩擦学性能提高的主要原因。

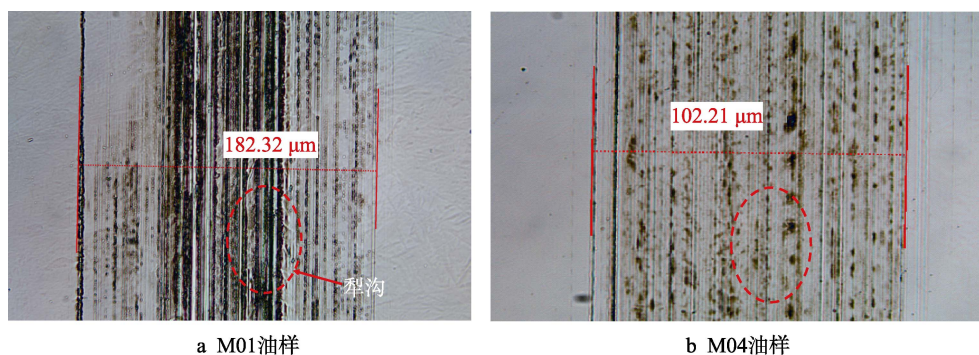


图6 对偶盘的磨损表面

Fig.6 Wear surface under optical microscope: a) M01 oil; b) M04 oil

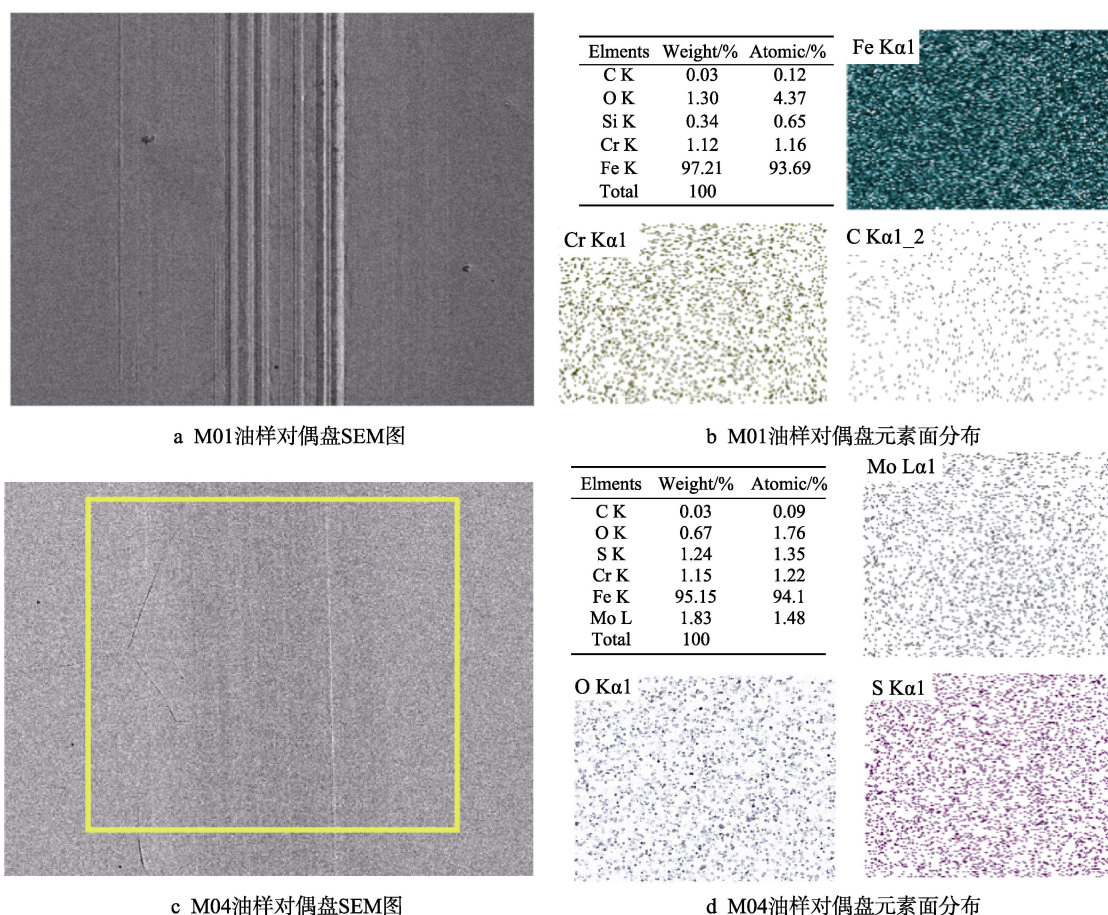


图7 EDS 能谱面元素分布

Fig.7 Element distribution on EDS pattern and XPS spectra: a) SEM pattern for M01 oil sample disk; b) element distribution for M01 oil sample disk; c) SEM pattern for M04 oil sample disk; d) element distribution for M04 oil sample disk;

为进一步研究润滑转移膜的形成机制,采用 XPS 对 M04 油样作为润滑剂的对偶盘磨痕进行表征,见图 8。结果表明,图 8c 中结合能位于 228.8 eV 和 231.3eV 的 $\text{Mo3d}_{5/2}$ 和 $\text{Mo3d}_{3/2}$ 及图 8b 中结合能位于 161.7eV 和 162.8 eV 的 $\text{S2p}_{3/2}$ 和 $\text{S2p}_{1/2}$, 确认了磨痕区域保护膜 MoS_2 的存在^[43-46]。结合能位于 229.2 eV 和 232.3 eV 的 $\text{Mo3d}_{3/2}$ 和 $\text{Mo3d}_{5/2}$ 的小峰为少量 Mo 元素被氧化形成的 Mo—O 键,这与结合能位于 530.7 eV 的 O1s 的衍射峰相一致^[43-46]。图 8b 中结合能 160.8 eV 和 162.4eV 的峰为 Fe—S 化学键中 $\text{S2p}_{3/2}$ 和 $\text{S2p}_{1/2}$,

说明有部分 KH- MoS_2 纳米片与基体形成 Fe—S 键吸附在金属表面^[47-48]。

2.5 润滑状态分析

通过计算摩擦副表面粗糙度和有效的润滑油膜厚度,可以判断摩擦副的润滑状态。边界润滑的方程式为:

$$\lambda = h_{\min} / \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \quad (1)$$

式中: σ_1 和 σ_2 分别为球和盘的接触面粗糙度, $\sigma_1=0.018 \mu\text{m}$, $\sigma_2=0.02 \mu\text{m}$; h_{\min} 为润滑油膜的最小厚

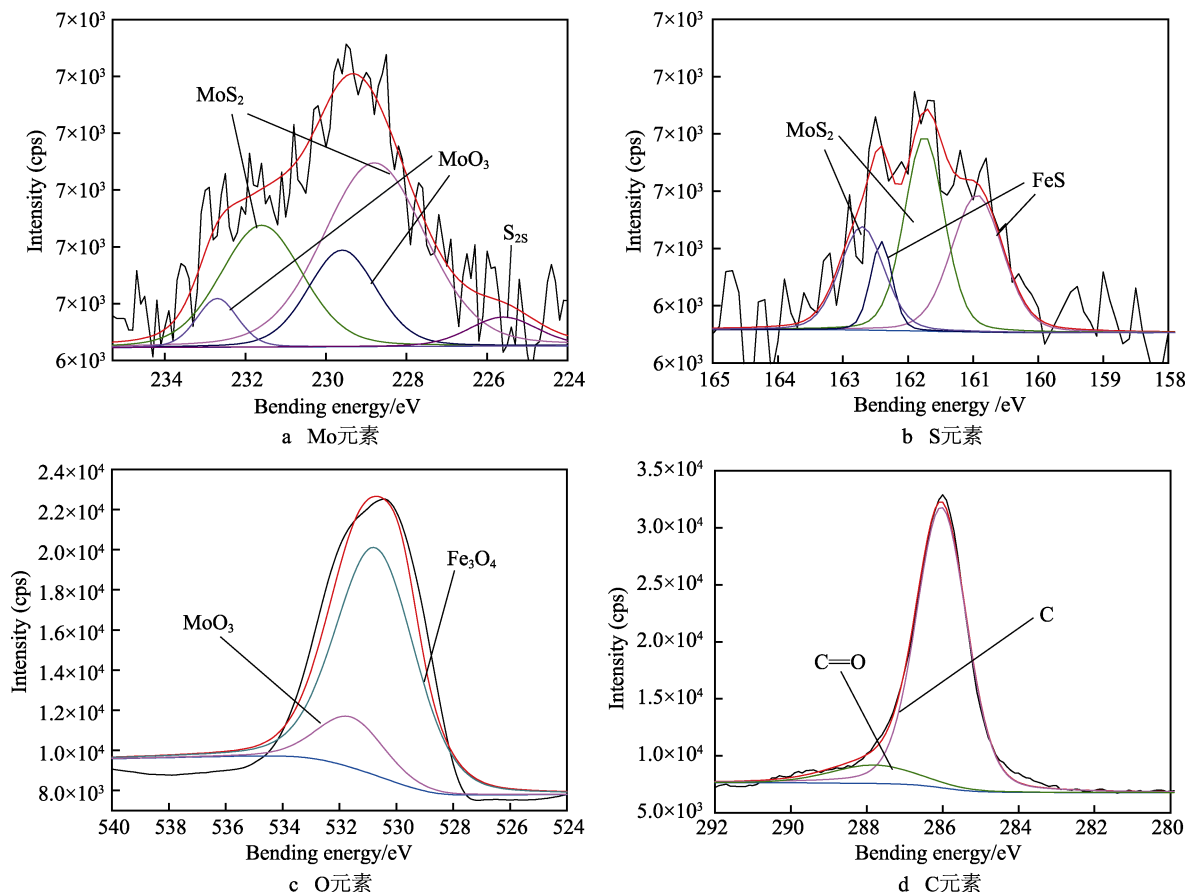


图 8 对偶盘上 (M01 和 M04 油样) XPS 图谱

Fig.8 a) Mo peak on XPS spectra of M04 oil sample disk; b) S peak on XPS spectra of M04 oil sample disk; c) O peak on XPS spectra of M04 oil sample disk; d) C peak on XPS spectra of M04 oil sample disk

度; λ 为比值。当 $\lambda > 3$ 时, 摩擦副为弹流润滑状态; 当 $1 < \lambda < 3$ 时, 摩擦副为混合润滑状态; 当 $\lambda < 1$ 时, 摩擦副为边界润滑状态^[49-50]。润滑油膜厚度一般使用 Hamrock-Dowson 方程式计算:

$$H_{\min} = 3.63 U^{0.68} \cdot G^{0.49} \cdot Q^{-0.073} (1 - e^{-0.68k}) \quad (2)$$

式中: H_{\min} 为无量纲最小润滑油膜厚度, $H_{\min} = h_{\min} / R^*$ (R^* 为球和盘的复合曲率半径, $1/R^* = 1/R_1 + 1/R_2$); U 为无量纲速度, $U = \eta \mu / E^* R^*$ (E^* 为球-盘的复合弹性模量, $1/E^* = 1/2((1 - \nu_1^2)/E_1 + (1 - \nu_2^2)/E_2)$); G 为无量纲材料参数, $G = \alpha E^*$ (α 为润滑油的压力粘度系数, $\alpha = 2.1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{N}$); Q 为无量纲载荷, $Q = F/(E^* R^*)^2$ (F 为传统压力^[51])。

在本文中, R_1 和 R_2 分别为球和盘的曲率半径, $R_1 = 4.75 \text{ mm}$, $R_2 = \infty$; μ 为平均滑动速度, $\mu = (\mu_1 + \mu_2)/2$ ($\mu_1 = 18 \text{ mm/s}$, $\mu_2 = 0 \text{ mm/s}$); E_1 和 E_2 为球和盘的弹性模量, $E_1 = 210 \text{ GPa}$, $E_2 = 210 \text{ GPa}$; ν_1 和 ν_2 为球和盘的泊松比, $\nu_1 = 0.29$, $\nu_2 = 0.29$; η 为润滑油的动力学黏度, $\eta = 34.03 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$; $F = 6 \text{ N}$; k 为点接触下的接触面椭圆度, $k = 1.03 \times (R_x/R_y)^{0.64}$ ($R_x = 4.75 \text{ mm}$ 和 $R_y = 4.75 \text{ mm}$ 分别为球盘在接触点处的当量主曲率半径^[52])。通过将以上数据代入公式 (2) 可以计算出最小油膜厚度为 $h_{\min} = 0.0073 \text{ } \mu\text{m}$ 。

根据公式 (1)、球与盘的表面粗糙度以及公式 (2) 可以得出文中摩擦副边界润滑条件发生在 $\lambda < 1$ 时。根据本试验中采取的试验条件 (载荷为 6 N , 往复运动速度为 0.018 m/s) 计算出系数 $\lambda = 0.27$, 说明摩擦副在当前试验条件下为边界润滑状态。

2.6 机理分析

MoS₂ 是通过层与层之间的滑移来减小摩擦。一方面, S 原子暴露在 MoS₂ 晶体层的表面, 对金属表面具有很强的粘附作用, 使 MoS₂ 很容易和金属表面结合形成润滑膜; 另一方面, 原子间稳定的共价键结合在一起的独特三明治结构赋予了 MoS₂ 膜很高的强度, 可以防止润滑膜被金属表面的突出部位刺破而失效^[53], 从而可以有效保护摩擦接触面, 防止出现犁沟磨损。因此使用添加了 KH-MoS₂ 纳米片的油样润滑时, 对偶盘磨损明显减小 (如图 6a、6b、7a、7c)。其机理如图 9 所示, 随着润滑油的流动, KH-MoS₂ 纳米片会进入到摩擦界面, S 原子会与金属基体表面发生枝接反应而具有粘附作用, 使得 KH-MoS₂ 纳米片沉积在摩擦接触面上, 并形成沉积转移膜对摩擦副表面起到保护的作用^[54]。摩擦过程中 KH-MoS₂ 纳米片会粘附界面突出部分并对其包覆隔离 (如图 9 所

示), 将摩擦接触面之间的直接接触和摩擦转化为 KH-MoS₂ 纳米片转移膜之间的接触和摩擦。由于 KH-MoS₂ 纳米片层与层之间存在很弱的范德华力, 层间距保持在 0.67 nm (如图 3d 所示), 易发生层与层间的滑移, 从而显著减小了摩擦界面的磨损 (如图 6a、6b、7a、7c)。因此添加了 KH-MoS₂ 纳米片的 (M02—M05) 油样润滑的摩擦系数和界面的磨损程度均明显低于纯石蜡油 (M01) 油样润滑 (如图 6)。

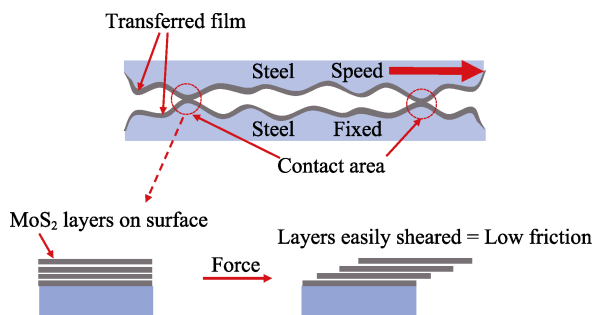


图9 KH-MoS₂ 纳米片减摩抗磨机理

Fig.9 Anti-friction and anti-wear mechanism for KH-MoS₂

3 结论

1) 使用 10%乙醇水溶液为溶剂, 用二水合钼酸钠和硫脲在 220 °C 条件下进行水热反应 24 h, 制备出粒径在 30~100 nm 的薄片状 MoS₂, 并使用硅烷偶联剂 (KH570) 对其进行表面修饰和改性, 通过超声处理形成润滑油分散体系。

2) KH-MoS₂ 含量分别为 0.1%、0.5%、1%、3% 的纳米油样中, 1% (M04) 油样的减摩效果最好, 平均摩擦系数可低至 0.075, 比纯石蜡油润滑低约 53.4%。1% (M04) 油样润滑的磨斑直径为 135.06 μm, 比纯石蜡油润滑的磨斑直径低约 41.1%。

3) 基于摩擦界面的边界润滑模型, 分析了 KH-MoS₂ 纳米片作为润滑油添加剂的减摩抗磨机理。在相对滑动过程中, 摩擦配副表面所形成的 KH-MoS₂ 沉积膜是有效降低摩擦系数和改善摩擦接触面磨损状态的主要原因。

参考文献:

- [1] TANNOUS J, DASSENNOY F, LAHOUIJ I, et al. Understanding the tribochemical Mechanisms of IF-MoS₂ nanoparticles under boundary lubrication[J]. Tribology Letters, 2011, 41(1), 55-64.
- [2] ALDANA P U, DASSENNOY F, CACHER B, et al. WS₂ nanoparticles anti-wear and friction reducing properties on rough surfaces in the presence of ZDDP additive[J]. Tribology International, 2016, 102, 213-221.
- [3] XIE H, JIANG B, HE J, et al. Lubrication performance of MoS₂ and SiO₂ nanoparticles as lubricant additives in

magnesium alloy-steel contacts[J]. Tribology International, 2016, 93, 63-70.

- [4] JOLY-POTTUZ L, DASSENNOY F, BELIN M, et al. Ultralow-friction and wear properties of IF-WS₂ under boundary lubrication[J]. Tribology Letters, 2005, 18(4), 477-485.
- [5] RABASO P, DASSENNOY F, CILLE F, et al. An Investigation on the Reduced Ability of IF-MoS₂ Nanoparticles to Reduce Friction and Wear in the Presence of Dispersants[J]. Tribology Letters, 2014, 55(3), 503-516.
- [6] 唐国钢. 新型 MoS₂ 基纳米复合材料的形貌调控及摩擦学性能[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
TANG Guo-gang. Morphology-controlled hydrothermal synthesis and tribological properties of new MoS₂-based nanocomposites[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [7] 杨艳峰, 郑坚, 狄长春, 等. 火炮用 PCrMo 钢激光熔覆 MoS₂ 润滑涂层摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2016, 36(2): 240-246.
YANG Yan-feng, ZHENG Jian, DI Chang-chun, et al. Tribological properties of MoS₂ lubricating coating on gun used PCrMo steel by laser cladding[J]. Tribology, 2016, 36(2): 240-246.
- [8] 张晓琴, 于富成, 柴利强, 等. C/N 共掺 MoS₂ 复合薄膜的微结构及其摩擦特性研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(4): 537-543.
ZHANG Xiao-qin, YU Fu-cheng, CHAI Li-qiang, et al. Microstructure and tribological properties of C/N co-doping MoS₂ composite film[J]. Tribology, 2017, 37(4): 537-543.
- [9] 沃恒洲, 胡坤宏, 胡献国. 纳米二硫化钼作为机械油添加剂的摩擦学特性研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(1): 33-37.
WO Heng-zhou, HU Kun-hong, HU Xian-guo. Tribological properties of MoS₂ nanoparticales as additive in a mechine oil[J]. Tribology, 2004, 24(1): 33-37.
- [10] 赵潇璇, 刘艳茹, 董斌, 等. 纳米二硫化钼的化学法合成研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(23): 60-65.
ZHAO Xiao-xuan, LIU Yan-ru, DONG Bin, et al. Research progress on chemical synthesis of nano-MoS₂[J]. Materials review, 2013, 27(23): 60-65.
- [11] 霍英杰, 侯锁霞, 张好强, 等. 纳米二硫化钼的水热法可控制备及极压性能研究[J]. 润滑与密封, 2017(9): 107-110.
HUO Ying-jie, HOU Suo-xia, ZHANG Hao-qiang, et al. Controllable hydrothermal method preparation of nano molybdenum disulfide and its extreme pressure property [J]. Lubrication and sealing, 2017(9): 107-110.
- [12] 孙天华, 杨生荣, 马立民, 等. 花状 O-MoS₂ 添加剂的制备及摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017(5): 631-638.
SUN Tian-hua, YANG Sheng-rong, MA Li-min, et al. Preparation and tribological performance of O-MoS₂ nanoflowers as an effective lubricant additive[J]. Tribology, 2017(5): 631-638.
- [13] WU H, WANG L, DONG G. et al. Lubrication effective-

- ness investigation on the friendly capped MoS₂ nanoparticles[J]. *Lubrication Science*, 2016, 29(2): 115-129.
- [14] FELDMAN Y, WASSERMAN E, SROLOVITZ D J, et al. High-rate, gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes[J]. *Science*, 1995, 267(5195): 222-225.
- [15] 高宾, 许启明, 赵鹏, 等. 化学气相反应合成 MoS₂ 纳米管的研究[J]. *功能材料与器件学报*, 2006, 12(2): 143-146.
- GAO Bin, XU Qi-ming, ZHAO Peng, et al. Formation of MoS₂ nanotubes by chemical vapour deposition [J]. *Journal of functional materials and devices*, 2006, 12(2): 143-146.
- [16] BRITO J L, ILIJA M, HERNÁNDEZ P. Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates [J]. *Thermochimica acta*, 1995, 256(2): 325-338.
- [17] 王跃峰, 赵鹏, 曾一, 等. 化学气相沉积法制备富勒烯结构二硫化钼纳米粒子[J]. *应用化工*, 2008, 37(12): 1413-1415.
- WANG Yue-feng, ZHAO Peng, ZENG Yi, et al. Preparation of fullerene-like structure MoS₂ nanoparticles by CVD[J]. *Applied chemicals*, 2008, 37(12): 1413-1415.
- [18] AND C M Z, DORHOUT P K. Template synthesis of near-monodisperse microscale nanofibers and nanotubes of MoS₂[J]. *Journal of the american chemical society*, 2007, 120(4): 734-742.
- [19] ZHENG X, ZHU L, YAN A, et al. Ultrasound-assisted cracking process to prepare MoS₂ nanorods[J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2004, 11(2): 83-88.
- [20] AFANASIEV P, RAWAS L, VRINAT M. Synthesis of dispersed Mo sulfides in the reactive fluxes containing liquid sulfur and alkali metal carbonates[J]. *Materials chemistry & physics*, 2002, 73(2-3): 295-300.
- [21] WU H, WANG L, JOHNSON B, et al. Investigation on the lubrication advantages of MoS₂ nanosheets compared with ZDDP using block-on-ring tests[J]. *Wear*, 2017, 394-395: 40-49.
- [22] 孟庆娟, 张晟卯, 余来贵, 等. 水分散性纳米级二硫化钼的制备及其摩擦学性能评价[J]. *摩擦学学报*, 2011, 31(2): 144-149.
- MENG Qing-juan, ZHANG Sheng-mao, YU Lai-gui. Preparation of nanoscale water-dispersible molybdenum disulfide and evaluation of its tribological behavior[J]. *Tribology*, 2011, 31(2): 144-149.
- [23] WU H, QIN L, ZENG Q, et al. Understanding the physical adsorption action mechanism of MoS₂ nanoparticles in boundary lubrication with different polyisobutyleneamine succinimide (PIBS) concentrations[J]. *Tribology letters*, 2015, 60(2): 26.
- [24] 张建强, 冯辉霞, 赵霞, 等. KH570 对二硫化钼粉体表面的改性研究[J]. *化学试剂*, 2009, 31(1): 5-8.
- ZHANG Jian-qiang, FENG Hui-xia, ZHAO Xia, et al. Study on the surface modification of MoS₂ powder with KH570[J]. *Chemical reagents*, 2009, 31(1): 5-8.
- [25] 郑水林, 王彩丽. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2011.
- ZHENG Shui-lin, WANG Cai-li. *Powder surface modification*[M]. Beijing: China Building Material Industry Press, 2011.
- [26] SUN Q, MIAO H, HU X, et al. Preparation of MoS₂/RGO nano heterojunction and photoelectric property[J]. *Journal of materials science materials in electronics*, 2016, 27(5): 4665-4671.
- [27] MA C B, QI X, CHEN B, et al. MoS₂ Nano-flower-decorated reduced graphene oxide paper for high-performance hydrogen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 5624-5629.
- [28] 蔡端芳, 吴锋民, 方允樟, 等. 水热法合成二硫化钼纳米花[J]. *纳米技术*, 2013, 3(2): 19-23.
- CAI Chang-fang, WU Feng-min, FANG Yun-zhang, et al. Hydrothermal synthesis of flower-like MoS₂ nanoparticle[J]. *Hans journal of nanotechnology*, 2013, 3(2): 19-23.
- [29] FELDMAN Y, TENNE R, WASSERMAN E, et al. High-rate, gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nano-tubes[J]. *Science*, 1995, 267(5195): 222.
- [30] 夏军保, 徐铸德, 陈卫祥, 等. 水热法合成 MoS₂/CNT 同轴纳米管[J]. *化学学报*, 2004, 62(20): 2109-2112.
- XIA Jun-bao, XU Zhu-de, CHEN Wei-xiang, et al. Hydrothermal synthesis of MoS₂/CNT coaxial nanotubes[J]. *Acta chimica sinica*, 2004, 62(20): 2109-2112.
- [31] HSU W K, ZHU Y Q, YAO N, et al. Titanium-doped molybdenum disulfide nano-structures[J]. *Advanced functional materials*, 2010, 11(1): 69-74.
- [32] ZHANO X, ZHU H, YANG X. Amorphous carbon supported flaky nano-MoS₂ as effective catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(18): 10680-10685.
- [33] GAO B, ZHANG X. Synthesis of MoS₂ inorganic fullerene-like nanoparticles by a chemical vapour deposition method[J]. *South African journal of chemistry*, 2014, 67(9): 6-11.
- [34] NAGARAJU G, THARAMANI C N, CHANDRAPPA G T, et al. Hydrothermal synthesis of amorphous MoS₂ nanofiber bundles via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate[J]. *Nanoscale research letters*, 2007, 2(9): 461.
- [35] 辛永亮, 胡建强, 杨士钊, 等. 分散剂对基础油中纳米二硫化钼颗粒分散与润滑性能的影响研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2017(1): 15-21.
- XIN Yong-liang, HU Jian-qiang, YANG Shi-zhao, et al. Dispersion and lubrication of dispersants on nano molybdenum disulfide particles in base oils[J]. *Journal of Henan Normal University*, 2017(1): 15-21.
- [36] SUN Q, MIAO H, HU X, et al. Preparation of MoS₂/RGO nano heterojunction and photoelectric property[J]. *Journal of materials science materials in electronics*, 2016, 27(5): 4665-4671.

- [37] 冯玉立. 微/纳米六方相二硫化钼的可控制备与表征[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2011.
FENG Yu-li. Controllable preparation and characterization of micro/nanometer hexagonal phase molybdenum disulfide[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2011.
- [38] 张涛. 橡胶/MoS₂ 复合材料的新型制备技术及其应用研究[D]. 太原: 中北大学, 2012.
ZHANG Tao. A research on new preparation technology and application of rubber/MoS₂ composites[D]. Taiyuan: North University of China, 2012.
- [39] 张涛, 王林艳, 胡刚, 等. 改性二硫化钼/丁腈橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(1): 19-23.
ZHANG Tao, WANG Lin-yan, HU Gang, et al. Preparation and properties of modified molybdenum disulfide/NBR composite[J]. China rubber industry, 2012, 59(1): 19-23.
- [40] SHI S C, WU J Y, HUANG T F. Raman, FTIR and XRD study of MoS₂ enhanced hydroxypropyl methylcellulose green lubricant[J]. Optical & quantum electronics, 2016, 48(10): 474.
- [41] TANNOUS J, BOUCHET B M I D, LE-MOGNE T, et al. Contribution of gas phase lubrication in understanding tribochemistry of organo sulphur compounds[J]. Tribology, 2007, 1(2): 98-104.
- [42] RABASO P, VILLE F, DASSENOY F, et al. Boundary lubrication: influence of the size and structure of inorganic fullerene-like MoS₂ nanoparticles on friction and wear reduction[J]. Wear, 2014, 320(s 1-2): 161-178.
- [43] YI M, ZHANG C. The synthesis of MoS₂ particles with different morphologies for tribological applications[J]. Tribology international, 2017, 116: 285-294.
- [44] YI M, ZHANG C. The synthesis of two-dimensional MoS₂ nanosheets with enhanced tribological properties as oil additives[J]. Rsc advances, 2018, 8(17): 9564-9573.
- [45] TANNOUS J, DASSENOY F, LAHOUIJ I, et al. Understanding the tribochemical mechanisms of IF-MoS₂ nanoparticles under boundary lubrication[J]. Tribology letters, 2011, 41(1): 55-64.
- [46] RABASO P, DASSENOY F, VILLE F, et al. An investigation on the reduced ability of IF-MoS₂ nanoparticles to reduce friction and wear in the presence of dispersants[J]. Tribology letters, 2014, 55(3): 503-516.
- [47] HAMROCK B J, DOWSON D, TALLIAN T E. Ball bearing lubrication: The elastohydrodynamics of elliptical contacts[J]. Journal of tribology, 1981, 104(2): 279-281.
- [48] HARRIS T A, KOTZALAS M N. Advanced Concepts of Bearing Technology: Rolling Bearing Analysis, Fifth Edition[M]. Boca Raton: Crc Press, 2006.
- [49] WU H, HO J K, DONG G, et al. Friction reduction of pre-phosphating nanofilm on bearing steel by tricresyl phosphate pretreatment in boundary lubrication[J]. Proceedings of the institution of mechanical engineers part: Journal of engineering tribology, 2015, 229(1): 88-92.
- [50] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002.
WEN Shi-zhu, HUANG Ping. Principles of tribology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002.
- [51] 张泽抚, 刘维民, 薛群基, 等. 钼化合物润滑材料的摩擦学应用与研究发展现状[J]. 摩擦学学报, 1998(4): 377-382.
ZHANG Ze-fu, LIU Wei-min, XUE Qun-ji, et al. Current state of tribological application and research of molybdenum compounds as lubricating materials[J]. Tribology, 1998(4): 377-382.
- [52] KADMIRI A, AMAUDRUT J, CAMELOT M, et al. Tribochemistry of cyclopentadienyl organometallic compounds[J]. ASLE transactions, 1987, 30(1): 111-120.