

特邀综述

纳米加工液对金属表面的润滑与修复

孙建林, 孟亚男

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 兼具润滑与表面修复功能的纳米粒子已开始应用于金属加工液中并受到了国内外学者的广泛关注。与传统加工液不同, 将纳米粒子均匀分散到水性或油性基液中制备的纳米加工液除了具有润滑冷却、减摩抗磨作用外, 其表面修复功能更加值得关注, 在提高金属加工表面质量方面具有较高的应用前景。虽然纳米加工液具有诸多优势, 但其分散稳定性、润滑机理及其表面修复功能仍是纳米润滑领域的研究热点问题。主要针对近年来纳米粒子的润滑机理与其表面修复作用的微观本质等一系列问题的研究与发展进行阐述。从纳米粒子的选择与分散出发, 讨论了添加表面活性剂和对纳米粒子进行表面改性这两种提高纳米粒子分散稳定性的主要方法。重点论述了滚珠轴承效应、薄膜润滑机制、自修复功能和微量磨削作用这四种被广泛认同的纳米润滑机理, 依据前人的研究结果, 归纳这四种润滑机理的理论模型、适用情况及其相互间的配合关系。此外, 从纳米粒子的润滑机理出发, 探索其表面修复作用, 对金属表面的物理吸附膜、化学反应膜及沉积自修复膜进行判别与比较, 分析其表面修复作用的微观本质。

关键词: 表面修复; 自修复膜; 润滑机理; 纳米粒子; 金属加工润滑

中图分类号: TH117.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0001-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.001

Lubrication and Repair of Metal Surface by Nano-fluid

SUN Jian-lin, MENG Ya-nan

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The nanoparticles with both lubrication and surface repair properties have been tried to be used in metal working fluid and has been widely concerned by researchers all over the world. Different from the traditional working fluid, the nano-processing fluid prepared by uniformly dispersing nanoparticles into aqueous or oily base fluid not only has the functions of lubrication and cooling, friction reduction and abrasion resistance, but also its surface repair function deserves more attention and has a higher application prospect in improving the surface quality of metal processing. Nano-fluid has so many superiorities in metal processing, but the dispersion stability, lubrication mechanism and surface repair function are still hot issues in the field of nano-lubrication. The work aims to introduce the research and development of the lubrication mechanisms and micro-mechanism of nanoparticles after the surface repair properties for the past few years. From the selection and dispersion of nanoparticles, two main methods to improve the dispersion stability of nanoparticles were discussed, including surfactant

收稿日期: 2019-07-26; 修订日期: 2019-08-22

Received: 2019-07-26; Revised: 2019-08-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51874036)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51874036)

作者简介: 孙建林 (1969—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为金属材料成形摩擦、磨损与工艺润滑技术。邮箱: Sjl@ustb.edu.cn

Biography: SUN Jian-lin (1969—), Male, Doctor, Professor, Doctoral supervisor, Research focus: friction, wear and lubrication technology in metal forming. E-mail: Sjl@ustb.edu.cn

addition and surface modification of nanoparticles. Four widely recognized lubrication mechanisms of nanoparticles including rolling mechanism, tribo-film mechanism, self-repairing mechanism and mechanical polishing effect were mainly discussed. The theoretical model, applicable conditions and cooperative relationship of these four lubrication mechanisms were also summarized according to previous researches. Furthermore, the repair action of nanoparticles on metal surface was present based on the lubrication mechanisms. The physisorption film, chemical reaction film and tribo-healing film were also distinguished and compared to analyze the micro-mechanism of surface repair.

KEY WORDS: surface repair; self-repairing film; lubrication mechanism; nanoparticles; lubricant for metal processing

随着航空航天、能源交通、海洋工程、汽车轻量化、环保等产业的迅速发展,普通低品质金属材料早已无法满足下游行业的需求,提高金属加工产品的表面光亮度、降低表面粗糙度、减少表面缺陷、提高尺寸公差等表面质量指标,逐渐成为金属加工领域的研究重点。而金属加工过程中的一些常见主要表面质量缺陷,例如冷轧板带钢表面的热划伤、局部暗斑、局部腐蚀等,都可以通过改进加工润滑技术来实现表面质量的控制。由此可见,工艺润滑对提高产品的表面质量至关重要。而21世纪以来,受环保方面的压力,传统润滑剂中硫磷型极压添加剂的使用受到了越来越多的限制^[1]。但随着纳米技术的发展,纳米润滑粒子作为一种新兴的润滑材料,已受到国内外学者的广泛关注^[2-3]。除在机械润滑领域起到减摩抗磨的关键作用外,纳米润滑材料以其良好的吸附成膜性、表面自修复功能、热传输特性等其他材料无法替代的优异性能,已开始应用于金属加工液中,起到优化加工工艺、提高产品表面质量的作用^[4-5]。与传统加工液不同,纳米润滑粒子在金属加工过程中,除了润滑冷却、减摩抗磨作用外,其表面修复与改性功能更值得关注。已有的大量研究证明,摩擦过程中纳米粒子会吸附在摩擦副表面,既可以形成低剪切高硬度润滑膜^[6-7],又可对磨损表面起到修复作用^[8-9],KONG^[10]、K. H. Hu^[11]、WU^[12]等均通过EDS、AES或XPS手段,在磨损表面检测到了纳米粒子或纳米粒子中的元素与金属基体元素形成的化合物,说明纳米粒子在润滑过程中可以吸附到金属表面,对磨损表面起到一定的修复作用。

在切削加工中,纳米切削加工液的使用,可以减小刀具与工件间的摩擦与磨损,冷却刀具,另外加工液中的纳米粒子还能起到微切削作用,从而降低切削力、提高工件表面质量^[13]。Totka等^[14]将SiO₂、TiO₂和Ag分别加入切削液中,并对纳米切削液的抗菌性能与减摩抗磨效果进行了探究,结果表明,这三种纳米粒子的加入均可有效改善切削液的润滑效果与抗菌性能,不仅平均摩擦系数大大降低,切削液的润滑稳定性也得到了显著提高。Rukmini等^[15]利用微米、纳米级的二硫化钼粒子制备了切削加工液,通过实验

发现了微纳米级切削液的使用,可以显著降低切削力、切削温度及工件表面粗糙度。而在冷轧、热轧加工液中添加纳米粒子,不仅可以在轧制过程中降低轧制力、提高润滑效果,纳米粒子还能吸附在轧件表面形成保护膜,从而提高了产品的表面质量。王冰等^[16]制备了含纳米氧化锌的均匀稳定水基轧制润滑液,并将其应用于IF钢的冷轧实验,对轧制参数及轧后表面进行观测,结果发现,使用含有纳米氧化锌的纳米轧制液进行冷轧润滑时,不仅可以有效降低轧制力、轧制功率,而且能有效改善轧板轧后表面质量。EDS能谱的实验结果显示,轧后表面出现了原基体中没有的Zn元素,为此有理由推测,纳米ZnO在金属表面形成吸附膜。XIA等^[17]在水包油型纳米轧制液润滑条件下的304不锈钢热轧实验中也得到了相似结论,发现纳米二氧化钛的加入,可以使轧制力明显降低,且轧后表面粗糙度明显降低,对EDS能谱的分析也证明了轧制过程中纳米粒子在工件表面吸附。此外,其研究还发现了纳米粒子在轧制液中的浓度存在最优值,通过对不同浓度的水基纳米二氧化钛轧制液进行对比,得到了1.5%为最优浓度。

虽然纳米加工液具有诸多优异的性能,但在实际应用过程中仍然存在着一些问题与挑战。由于纳米粒子有着较高的比表面积和较大的表面能,粒子间存在较强的范德华力,加工液中的纳米粒子极易发生团聚^[18],分散稳定性差,难以制备出均匀稳定的悬浊液,从而无法有效发挥其减摩抗磨作用。虽然纳米加工液已尝试应用于实际加工过程中,但对于纳米粒子的润滑机理和表面修复作用,仍受到国内外学者的广泛关注^[19-20]。较差的分散稳定性、润滑机制和表面修复机理的尚不明确,成为制约纳米加工液在实际加工过程中发展普及的主要因素,研究加工过程中纳米粒子与金属表面的相互作用,对纳米润滑技术在金属加工过程中的发展起到了至关重要的作用。综上所述,纳米金属加工液研究领域主要存在以下三个热点问题:第一,纳米粒子的分散问题;第二,纳米粒子的润滑机理;第三,纳米粒子对金属表面的修复作用。为此,本文将从这几个方面对目前国内外已有的研究与展情况进行分析与讨论,结构框图如图1所示。

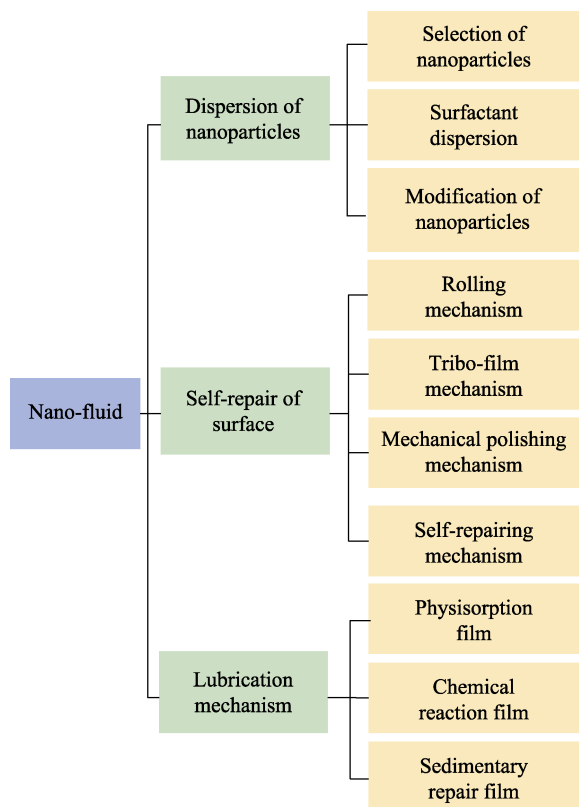


图 1 纳米加工液润滑领域研究重点
Fig.1 Emphasis of research in nano-lubricant
used for metal-processing

1 纳米粒子的分散

1.1 常见的纳米润滑粒子

纳米润滑材料是指以粒径在 1~100 nm 之间的纳米态粒子^[21]为主要润滑粒子的一种新型润滑材料。从宏观角度来看，纳米态物质的性质与其尺寸、比表面积等息息相关；就微观角度而言，纳米态物质与其他物质间的相互作用主要受到其表界面分子排列状态的影响，表现出介于宏观物质和微观分子原子之间的过度亚稳态，具有界面与表面效应、小尺寸效应、量子效应与宏观量子隧道效应^[22]，表现出优异的热学、力学、电学、磁学、光学性质和化学活性等。传统润滑剂主要以含硫磷的有机物为主要润滑材料^[23]，废液难以降解处理，对周围水质和土壤造成不良影响。早在 1995 年就有相关领域学者提出了纳米流体的概念，所谓纳米流体，就是讲纳米粉末颗粒分散到水、醇、油等流体中，制备出均匀稳定的悬浊液^[24]，纳米加工液就是一种具有润滑功能的纳米流体，所使用的粒子是具有润滑功能的纳米粒子。

无论是纳米态的 Cu^[25]、Ni^[26]、石墨烯^[27]等单质，ZnO^[28]、CuO^[28]、TiO₂^[29]、SiO₂^[30]、Al₂O₃^[31]等氧化物，WS₂^[32]、CuS^[33]、MoS₂^[34]等硫化物，LaF₃^[35]、CeBO₃^[36]、CeO₂^[37] 等稀土化合物，还是 C/MoS₂^[38]、

TiO₂/氧化石墨烯^[39]、MoS₂/SiO₂^[40]等复合纳米粒子，均是良好的纳米润滑材料。总体而言，各种不同类别的纳米粒子在润滑领域的应用情况如图 2 所示^[41]。不同类别的纳米润滑材料因为其粒子特性的差异，适用工况也存在差异，例如，MoS₂ 等^[42]能够降低溶液热导率的粒子就更适用于对冷却性能要求更高的切削加工液；而 Al₂O₃^[43]、SiO₂^[44]等可以对表面起到微切削和微抛光作用的硬质纳米小颗粒，则更能适应冷轧或切削等工件在加工前表面粗糙度较低而加工后表面光滑度要求较高的工况条件。此外，诸如 Cu^[45]、CuO^[46]等能通过烧结成膜对表面凹痕起到修复作用的低熔点纳米粒子，以其独特性质，能在热轧的高温工况下更有效发挥作用。

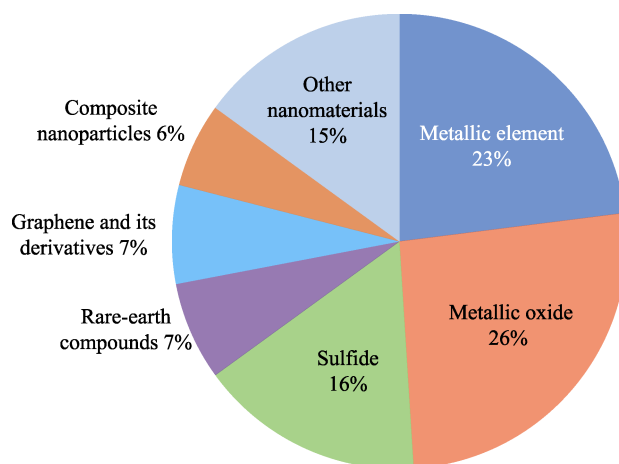


图 2 常见纳米润滑粒子种类
Fig.2 Types of nanoparticles used as lubricant additives

虽然纳米润滑材料具有诸多优异性能，但在实际应用过程中仍然存在一些问题与挑战。由于粒子间范德华力的作用，纳米润滑油液中的纳米粒子极易发生团聚^[47]，难以制备出均一稳定的分散液，从而无法有效发挥其减摩抗磨作用。悬浊液中颗粒的不同分散状态，即良好分散态（WD）、弱电荷吸引态（WA）、链状聚集态（CL Agg.）、部分聚集态（P Agg.）和完全聚集态（F Agg.），将对纳米润滑粒子的作用机理及作用效果产生一定影响。通过在制备过程中添加表面活性剂或对纳米粒进行表面改性，都可以提高其分散稳定性。就本质而言，这两种提高分散稳定性的机理主要是利用游离基之间的空间位阻效应（如图 3a 所示）或粒子表面电子之间的静电双电层效应（如图 3b）。

1.2 表面活性剂分散法

所谓表面活性剂分散法是通过添加表面活性剂来实现纳米粒子的分散，表面活性剂多为分子结构具有双亲性的有机物，既包含烃基、脂基等疏水（亲油）的非极性基团，又包含羧基、羟基、氨基等亲水（疏油）的极性基团，既易溶于油，又易溶于水。一般未

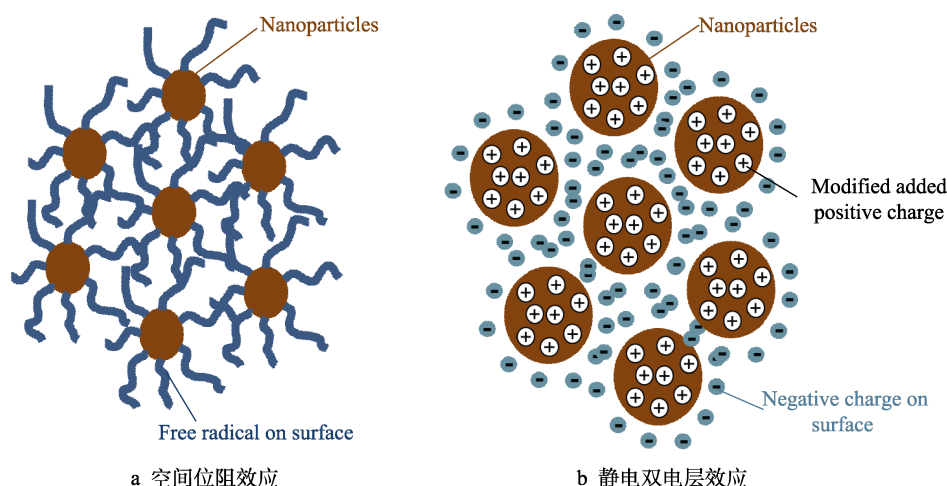


图3 纳米粒子分散机理

Fig.3 Dispersion mechanism of nanoparticles: (a) steric stabilization (b) electrostatic stabilization

经修饰的纳米粒子表面多为极性基团,因而表现出亲水性,但由于纳米粒子具有较高的表面能,粒子间呈现出相互吸引的趋势,未经修饰的纳米粒子即使是分散到水中,在粒子间布朗运动的影响下,水基纳米分散液仍然无法长时间保持稳定分散。朱祎淳等^[48]将亲水型纳米 TiO_2 粒子分散到去离子水中,结果发现未经处理的纳米粒子在 1 h 后完全沉降,而添加了六偏磷酸钠作为分散剂的分散液在 7 d 后才出现少量沉淀。在纳米分散液中,这些表面活性剂能够吸附包裹到纳米粒子表面,既能提高纳米粒子的溶解性,又能阻止纳米粒子间的相互靠近。

表面活性剂可以笼统地分为阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂三类,纳米加工液分散稳定性的好坏,将直接影响其润滑效果。通过添加表面活性剂来提高纳米粒子在基液中的分散稳定性,是比较简单便捷且行之有效的办法。关于表面活性剂对纳米流体分散稳定性的影响一直受到相关学者的关注。莫松平等^[49]分别采用阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、非离子表面活性剂聚乙烯吡咯酮(PVP)和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为分散剂,制备了三种 TiO_2 纳米流体,利用粒度观测法和 Zeta 电位法证实,使用阴离子表面活性剂 SDBS 作分散剂时, TiO_2 纳米流体的分散稳定性最佳。对于不同的纳米粒子,三种不同类型的表面活性剂有着不同的表现。陈小榆等^[50]同样选择了三种不同类别的表面活性剂来研究其对 Al_2O_3 纳米流体分散稳定性的影响,并发现 SDBS、非离子表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)和 CTAB 这三个典型代表中,与 TiO_2 纳米流体不同的是, Al_2O_3 纳米流体在非离子表面活性剂 OP-10 的影响下,分散稳定性最佳。

表面活性剂的用量也是影响其作用效果的关键因素之一, Yang 等^[51]以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作为表面活性剂,将 Al_2O_3 分散到氨水溶液中制备得

到纳米流体,研究了不同浓度 SDBS 对纳米流体稳定性的影响,结果表明,随着 SDBS 浓度的逐渐增加,纳米流体的稳定性呈现出先降低后升高再缓慢降低的趋势。从上述研究中可以看出,当分散剂用量过小时,纳米粒子无法完全被包裹,分散性不佳;分散剂用量过大时,易产生絮状沉淀。

1.3 纳米粒子的表面改性

纳米粒子的表面改性技术是通过表面改性,使纳米粒子表面吸附带电离子,从而形成静电双电层,依靠静电斥力提高分散稳定性,其作用本质是改性后粒子表面带电粒子间的静电双电层效应,或是通过表面改性,使纳米粒子表面连接新的游离基,利用游离基之间的空间位阻效应来提高纳米粒子的分散稳定性。

对纳米粒子进行表面改性的方法虽然操作较为复杂,需要先对纳米粒子进行预处理,然后制备分散液,但相较于添加表面活性剂的方法,经过纳米粒子表面改性法制备而成的纳米加工液,可以在更长时间内保持稳定分散。利用表面改性法进行分散时,分散性主要受引入离子量的影响,分散稳定性的好坏与晶格内部引入的离子量呈正相关。对于通过表面电荷改性来实现分散的方法,阳离子会进入纳米粒子晶格内部,随着掺杂阳离子浓度的增加,纳米粒子表面会吸附越来越多的阴离子,即纳米粒子表面负电荷更多,从而提高纳米粒子间的静电斥力。Pati S. S.等^[52]进行了不同掺杂浓度的实验来说明这一问题,将 Fe_3O_4 纳米粒子在不同浓度的氢氧化钠溶液中进行皂化,得到掺杂 Na^+ 的 Fe_3O_4 纳米粒子,可以使其在溶液中吸附更多的 OH^- ,使悬浊液达到静电稳定,如图 4 所示,随着氢氧化钠溶液浓度的增大,有越来越多的钠离子进入到晶格内部,纳米粒子表面可以吸附更多的氢氧根离子。

而当通过在粒子表面连接新的自由基来改善分散稳定性时,自由基的结构才是影响其分散稳定性的

主要因素。SUI^[53]等以聚 α 烯烃 100 (PAO 100) 为基液, 先制备了表面含有不同官能团的 4 种纳米二氧化硅粒子, 再选定适宜的 pH 及温度, 制备了纳米二氧化硅悬浊液, 分别含氨基、羧基、苯基、烷

基这 4 种不同官能团的纳米粒子在 PAO 100 中的分散情况如图 5 所示, 可以看出, 表面含苯基官能团或烷基官能团的纳米二氧化硅粒子更容易在 PAO 中分散。

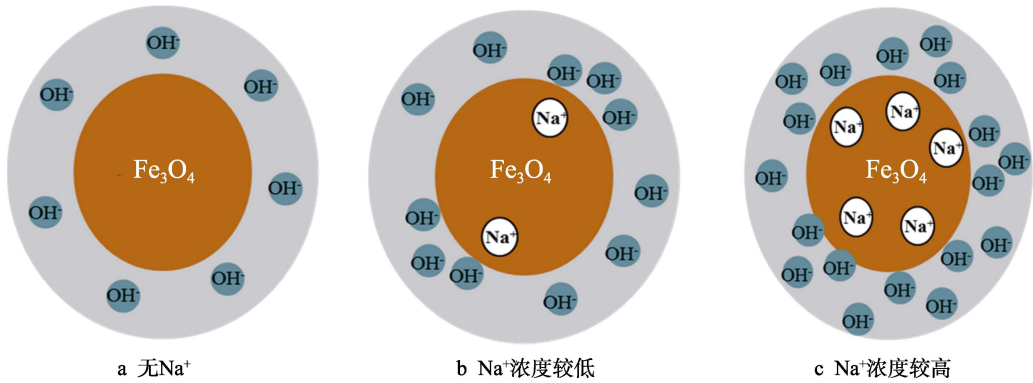


图 4 纳米 Fe_3O_4 与不同浓度 NaOH 的反应情况示意图^[52]
Fig.4 Schematic diagram for reaction between Fe_3O_4 and different concentrations of Na^+ ions:
(a) $c_{\text{Na}^+}=0$; (b) low c_{Na^+} ; (c) high c_{Na^+} ^[52]

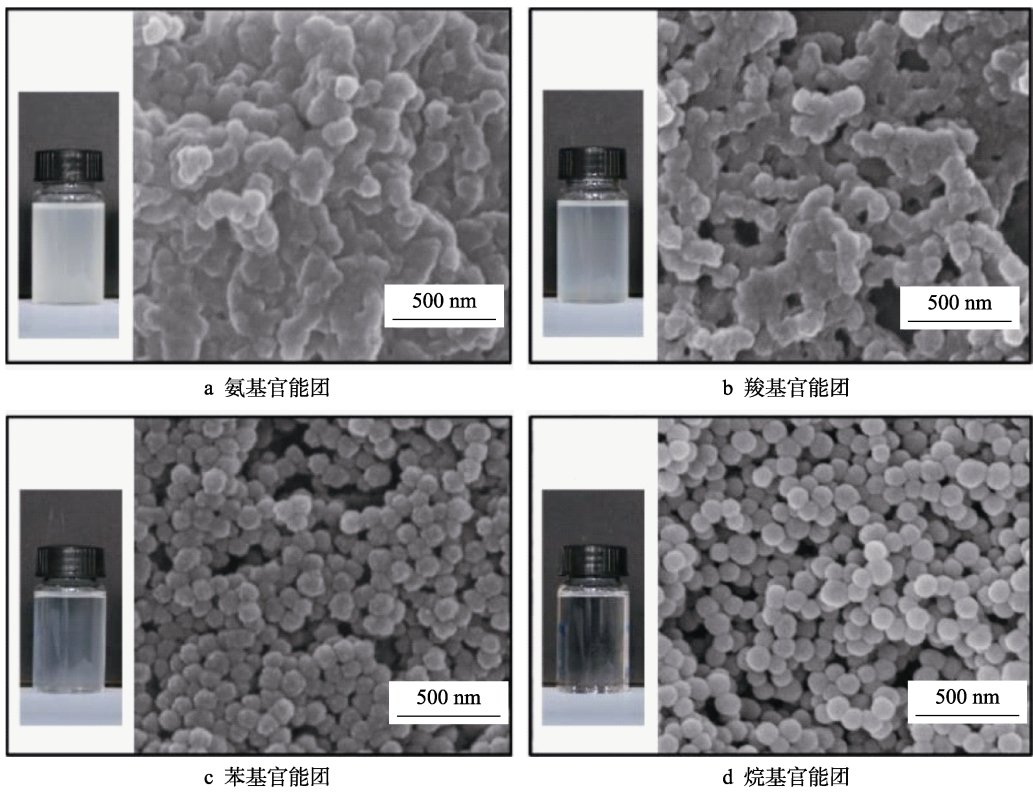


图 5 不同官能团修饰的纳米 SiO_2 在 PAO 100 中的分散情况^[53]
Fig.5 Dispersion of nano- SiO_2 modified by different functional groups in PAO 100:
(a) ASNs; (b) CSNs; (c) PSNs; (d) ALSNs^[53]

SUI 等^[53]的研究中还发现, 4 种不同官能团修饰后的表面上存在原纳米粒子中没有的 C—Si 键, 即修饰后的纳米 SiO_2 与自由基间的连接方式是化学键连接。这就说明在粒子表面连接自由基的方法与添加表面活性剂法最大的区别在于: 添加表面活性剂时, 表面活性剂与粒子之间往往是物理吸附关系, 而在粒子表面连接自由基时, 自由基与粒子间存在更加牢固的

化学键连接。
以上两种分散方法都是目前应用较广泛的分散方法, 但它们各自都存在优势和弊端。通过对纳米粒子进行表面改性来实现其稳定分散的效果更好, 分散液的稳定性受外界因素的影响更小, 但其制备方法较复杂, 对粒子种类和溶剂类型的要求也较高; 而通过表面活性剂来实现纳米粒子的稳定分散的方法往往

具有更高的普适性,一种表面活性剂往往可以适用于一类纳米粒子的分散,操作方法也更简单,但其分散稳定性会在一定程度上受到外界因素的影响。

2 纳米润滑机理

目前被广泛认同的纳米粒子作为润滑粒子的作用机理主要有四种——滚珠轴承效应、薄膜润滑机制、微量磨削作用和表面凹痕修复,它们的作用机理如图 6 所示。滚珠轴承效应是利用摩擦副间的固态纳米粒子的滚动,将滑动摩擦转化为滚动摩擦,从而减

小接触面间的摩擦力(图 6a);薄膜润滑机制是利用纳米粒子较高的表面活性,在摩擦载荷下,纳米粒子与金属表面发生物理或化学吸附作用,形成一层均匀的保护膜,包覆在金属表面来减小表面磨损(图 6b);微量切削作用是利用较小的硬质纳米粒子,对较小的表面凸峰起到抛光表面的作用,从而降低金属表面粗糙度,提高表面光洁度(图 6c);对于表面较大的凹痕缺陷,较小尺寸纳米粒子会流动到凹痕处,由于纳米态粒子低熔点的特性,凹痕处的纳米粒子可以利用摩擦热发生熔融,利用其烧结纹堇起到填充和修复凹痕的作用(图 6d)。

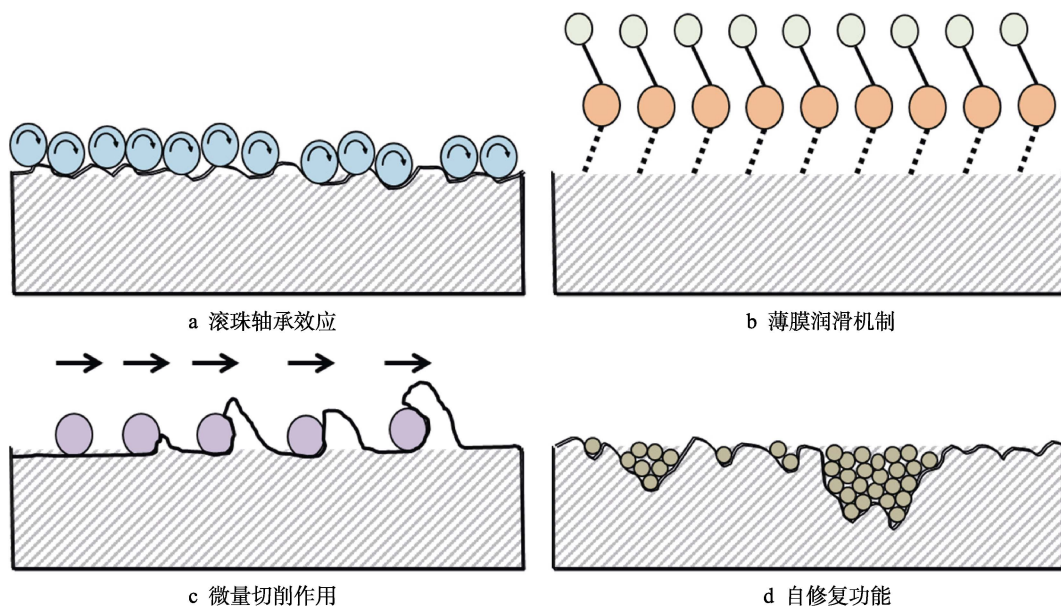


图 6 纳米粒子润滑机理图

Fig.6 Lubrication mechanism of nanoparticles: (a) rolling mechanism; (b) tribo-film mechanism; (c) mechanical polishing effect; (d) self-repairing mechanism

2.1 滚珠轴承效应

一般球状或类球状的纳米粒润滑子在摩擦副表面可以起到微轴承的作用,往往会在摩擦力的作用下发生滚动,将摩擦类型由滑动摩擦变为滚动摩擦,从而降低了摩擦系数,减小了摩擦副的磨损,其作用效果较为显著,无论是从直观的光学表面图像,还是表面粗糙度的数值,都可以发现表面平整度明显提高。Kao 等^[54]选用球状的 TiO_2 纳米粒子作为铸铁摩擦副的润滑剂,通过对磨损表面的观测与分析,发现可以利用滚珠轴承效应使金属表面磨损深度降低 80%以上,有无纳米粒子润滑条件下的磨损表面如图 7 所示,可以直观地看出,仅使用石蜡油进行润滑时,磨损表面上有较多的犁沟,从表面粗糙度的数值上也可以看出,纳米粒子对磨损表面光洁度的改善作用。

Luo 等^[55]制备了平均粒径为 75 nm 的 Al_2O_3 纳米润滑添加剂,将其分散到润滑油中,并对其摩擦磨损性能进行探究,发现由于滚珠轴承效应的存在,纳米粒子的加入可以显著提高润滑油的摩擦学性能,该研

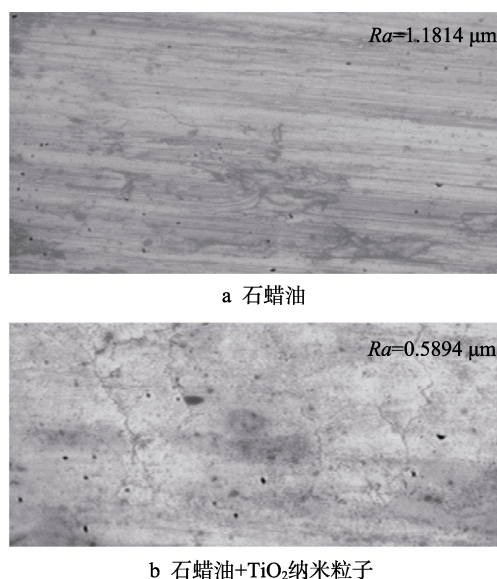


图 7 不同润滑条件下的轧后光学表面^[54]
Fig.7 OM images of worn surface in different lubrication conditions: (a) paraffin oil; (b) paraffin oil+ TiO_2 nanoparticles^[54]

究进一步说明纳米 TiO_2 、 Al_2O_3 的球状或类球状粒子可以发挥滚珠轴承效应, 来提高润滑油液的减摩抗磨效果。然而纳米粒子滚珠轴承作用的实现存在前提条件。陈爽等^[56]研究发现, 在摩擦过程中, 特别是在摩擦微接触区的局部高温高压作用下, 纳米粒子必须仍能保持一定的刚性才有可能发挥滚珠轴承作用。

根据已有的研究不难总结出, 滚珠轴承效应发挥作用需要 5 个必要条件: 第一, 纳米粒子必须是球状或类球状等容易发生滚动的形状; 第二, 纳米粒子或纳米团簇的直径大于或接近金属表面凹痕的尺寸; 第三, 纳米粒子在当前正压力下能够保持一定刚性且金属基体的硬度较大, 不易在滚动过程中发生纳米粒子的严重变形或嵌入; 第四, 纳米粒子不易与金属发生相互作用, 且纳米粒子在对应工况下不会发生烧结; 第五, 纳米粒子需分散于摩擦副表面的润滑油液膜中, 以保证粒子在表面自由滚动。

2.2 薄膜润滑机制

对于表面活性较高的纳米润滑粒子在摩擦力的

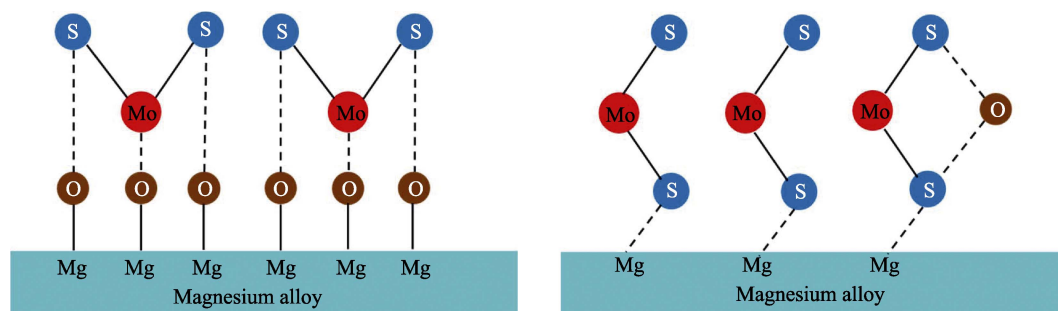


图 8 MoS_2 纳米颗粒与镁合金表面相互作用机理示意图^[57]

Fig.8 Schematic diagram for interaction mechanism of MoS_2 nanoparticles on the magnesium alloy surface^[57]

纳米润滑薄膜不同于一般的薄膜, 其韧性和抗弯强度均优于一般薄膜, 这层薄膜的形成不一定是纳米粒子与金属间发生化学反应, 还可能是纳米粒子与金属基体间的物理吸附过程。Peña-Parás 等^[58]在全合成油中添加了 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合纳米润滑粒子, 并通过摩擦磨损试验对其作用效果进行研究, 通过对表面的观察与分析, 发现其中 CuO 纳米粒子可以在金属表面形成物理吸附膜, 从而起到保护表面、减小磨损的作用。叶毅等^[59]将硼酸盐、硅酸盐、烷氧基铝等无机材料纳米粒子作为极压添加剂, 发现这些纳米粒子并未与摩擦金属表面发生化学反应, 而是其中有效元素 (如 B、Si 等) 渗入金属表面, 形成具有极佳抗磨效果的渗透层或扩散层, 并称这一过程为“原位摩擦化学处理”。

这些研究都说明在摩擦过程中, 纳米粒子能够吸附到金属表面形成保护膜, 其作用本质主要是依靠粒子与金属间的相互作用。而对于纳米粒子的薄膜润滑机制也存在限定条件, 首先纳米粒子和金属间必须存

作用下会吸附到摩擦副表面, 形成物理吸附膜, 甚至与基体发生化学反应生成化学吸附膜, 这种物理/化学吸附膜可以对摩擦副表面起到一定的保护作用, 而且由于摩擦生热和正压力的存在, 吸附作用会更容易发生。Xie 等^[57]将纳米态 MoS_2 粒子应用于镁合金板带的轧制过程中, 通过对轧后表面进行分析, 发现在轧制过程中, 纳米粒子能够吸附到镁合金表面并与之发生化学反应, 形成由 MgS 、 MgSO_4 、 MoO_3 组成的化学反应膜, 未反应的 MoS_2 还能在金属表面形成物理吸附膜, 其作用机理如图 8 所示。一方面, 纳米 MoS_2 中的 Mo 原子与镁基体表面氧化物中的氧相互作用生成 MoO_3 , 而 S 原子与金属镁及氧化物中的氧原子共同作用生成 MgSO_4 ; 另一方面, 当镁基体表面的氧化物较少或被磨损过程消耗以后, 纳米 MoS_2 中的 S 原子先与基体中的镁原子发生相互作用生成 MgS , 新生成的 MgS 暴露在空气中, 再与空气中的氧气发生反应生成 MgSO_4 , 而纳米 MoS_2 中的 Mo 原子则直接与其中的氧原子发生相互作用, 生成 MoO_3 。

在较强的相互作用力, 从而可以形成化学键或氢键或存在范德华力连接; 其次纳米粒子不会对金属表面产生腐蚀, 吸附膜必须是均匀的; 最后纳米粒子在金属表面形成的吸附膜必须具有良好的铺展性和承载能力。

2.3 微量磨削作用

使用较坚硬的小尺寸纳米润滑粒子作为润滑材料时, 纳米润滑粒子还可以削去摩擦副表面的微凸体, 相当于对摩擦副表面进行抛光, 从而提高摩擦副表面光洁度。在 Luo 等^[55]的研究中, 自制的含纳米 Al_2O_3 粒子的润滑能对金属表面起到微量切削和抛光作用, 在摩擦试验中, 分别使用不含纳米粒子的基础油和纳米粒子质量分数为 0.1% 的基础油进行润滑, 通过对磨损表面的观察 (图 9), 可以看出表面犁沟明显变浅变细。

Wu 等^[60]所制备的金刚石纳米粒子, 属于硬度较高的粒子, 将其分散到润滑油中, 发现纳米态金刚石粒子还可以通过微量切削作用来起到抛光表面的作

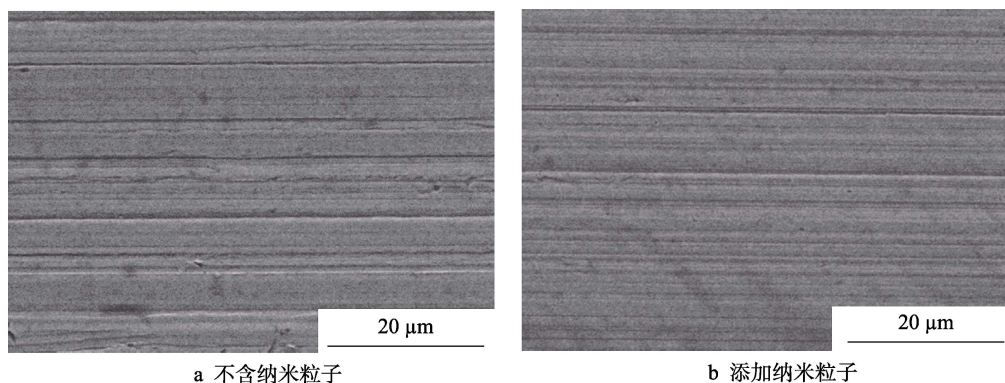


图9 不含纳米粒子和添加纳米粒子的基础油润滑条件下的磨损形貌^[55]
Fig.9 Morphology of wear in lubrication conditions by base oil
(a) without nanoparticles and (b) with nanoparticles^[55]

用,显著地改善润滑油的摩擦磨损性能。这两个研究中的纳米 Al_2O_3 和金刚石纳米粒子,都属于硬度较大的粒子,这也是纳米粒子想要发挥其微量切削作用的必要条件之一,但纳米粒子的硬度还必须接近金属摩擦副的硬度,如果纳米粒子的硬度过大,则会对表面产生划伤,过小则无法起到抛光作用。可以认为利用加工液中的硬质纳米粒子作为抛光材料属于一种精密抛光方法,可对表面粗糙度为 $0.1\sim 1\text{ nm}$ 的超光滑表面进行抛光处理,经过这种抛光处理,可以增大摩擦副的接触面积,从而起到降低摩擦系数、提高润滑油承载能力的作用。而这些纳米粒子发挥抛光作用的第二个条件,就是它们必须存在于磨损表面的润滑油液膜中,从而可以保证纳米粒子自由滑动。此外金属表面的凸峰高度不能太大,适用于磨损表面一些细小凸峰的切削与抛光,或对较平整表面进行进一步改善,当摩擦副表面较粗糙时,纳米微粒的机械抛光作用对润滑剂摩擦学性能的改善效果不明显。这是由于纳米粒子只能通过对表面原子产生原子级的弹性破坏等作用,抛光摩擦副表面的纳米级凸峰,表面粗糙度越小、越光滑的摩擦副,纳米微粒的添加对其摩擦学性能的改善越显著。

2.4 自修复功能

当纳米润滑粒子粒径较小或摩擦副表面粗糙度较高时,小颗粒的纳米粒子还能填充到摩擦副表面凹痕中,通过烧结成膜,对表面起到修复作用。WANG等^[61]将纳米铜粉应用于45#钢摩擦副表面的润滑,研究其减摩抗磨作用和表面修复作用,发现利用纳米铜粉润滑后,钢的表面质量得到了明显提高,将清洗干净的磨损表面进行分析,其EDS能谱如图10所示。可以看出,45#钢表面的EDS能谱中,除了自身原有的Fe元素峰以外,出现了一些较强的Cu元素峰。这是因为纳米铜粉可以填充到钢球表面的凹痕中,并通过烧结作用平整凹痕,而且所形成的烧结膜与金属表面能够稳定结合。

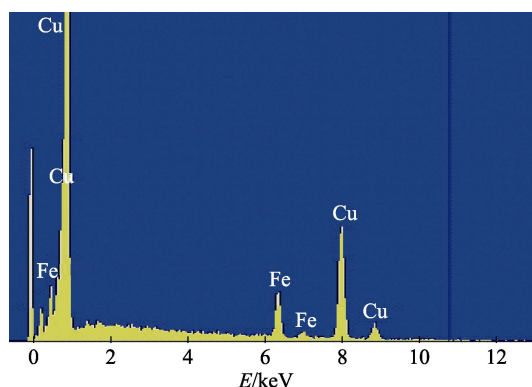


图10 磨损表面的能谱分析^[61]
Fig.10 EDS analysis of worn surface^[61]

岳文等^[62]制备了微纳米级硅酸盐矿物微粒,并将其作为添加剂加入到润滑油中,发现在摩擦磨损过程中,利用摩擦产生的机械摩擦作用、摩擦化学作用和摩擦电化学作用,通过摩擦副与润滑材料产生能量交换和物质交换,从而在摩擦表面形成梯度修复层,可以补偿摩擦副的磨损与腐蚀,形成磨损的自修复效应。纳米粒子的这种自修复功能并不仅仅是纳米粒子对摩擦表面微损伤和划痕的简单堆积式的填充,而是在摩擦过程中高温高压作用下熔化或烧结到表面的凹痕中,与摩擦副基体紧密结合形成连续的填充,从而实现对摩擦表面的“修复”,产生这一现象的原因是由于纳米粒子的表面能较高,表面原子数量众多,纳米粒子熔化时所需的内能远小于金属基体材料,即熔点更低。从这些研究中不难发现,纳米润滑粒子的表面凹痕修复作用主要针对一些低熔点、易烧结的纳米粒子,例如纳米级的金属单质、硅酸盐化合物等,而且这些粒子都可以与金属基体相互渗透甚至形成固溶体,此外纳米粒子的尺寸必须远小于表面凹痕的尺寸,以保证纳米粒子的有效填充。

在实际复杂工况条件下,这4种润滑机理往往共同作用。例如,一些低熔点的球状纳米粒子,在对金属表面的较大凹痕进行填充和修复后,多余球状纳米粒子还将发挥滚珠轴承作用;而对于硬度较大的球状

纳米粒子, 则是在对表面进行微量切削和抛光打磨后, 其余粒子利用滚珠轴承效应进行润滑; 还有的纳米粒子既可以与金属表面发生化学反应形成化学反应膜, 反应后生成的其他非金属化合物又能以物理吸附的方式在金属表面形成物理吸附膜。

3 金属表面的修复

在纳米粒子的润滑机理研究中, 大多数研究人员更认同沉积吸附理论, 即纳米粒子的薄膜润滑机制和自修复功能, 这两种润滑机制也是纳米粒子能够对金属表面起到修复作用的根本原因。当物质变为纳米态时, 其比表面积显著增大, 表面能也随之明显增加, 因此纳米润滑油液中的纳米粒子在摩擦过程中极易沉积, 甚至吸附到磨损表面, 并与基体发生交互作用, 以氢键甚至化学键的方式结合, 从而形成物理或化学吸附膜, 对摩擦副表面起到隔离和保护作用, 并对磨损表面起到一定的修复作用。从纳米粒子的润滑机理出发, 纳米粒子对金属表面的修复功能可以归纳为通过在金属表面形成保护膜来实现, 其本质就是依靠纳米粒子与金属基体间的相互作用力, 按照相互作用力由小到大, 依次是沉积修复膜、物理吸附膜和化学反应膜。

3.1 物理吸附膜

表面物理吸附膜的主要特点是纳米粒子与金属基体间仅有分子间作用力的连接, 并没有旧化学键的断裂和新化学键的形成, 在磨损表面上可以检测到纳米粒子, 但没有新物质的出现。BAO 等^[63]和 MENG 等^[64]分别利用纳米 SiO_2 和纳米 TiO_2 制备了纳米轧制加工液, 并将其应用与热轧过程中, 发现轧后钢板表面除了氧化铁皮中固有的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 外, 还分别检测到了 SiO_2 和 TiO_2 的存在, 从 XPS 能谱 (如图 11 所示) 中也可以看出, 纳米粒子中的元素在轧后表面仍然以固有粒子的形式存在, 并没有出现新的化合物, 这说明纳米粒子与钢板表面仅仅通过分子间作用力连接, 并没有发生化学反应, 属于表面的物理吸附膜。

一般化学性质较为稳定的纳米态氧化物, 更易于通过物理吸附在金属表面形成物理吸附膜, 以 AB_2 形式的金属氧化物 B 与基体表层的原子 A 之间的相互作用为例, 其微观本质如图 12 所示, 纳米加工液中的纳米氧化物, 在摩擦力、正压力等外力作用下, 先沉积到金属基体表面, 氧化物中的氧原子再与基体中的金属原子 A, 以范德华力或氢键等分子间作用力的形式连接, 从而形成均匀稳定的物理吸附膜, 而物理吸附膜的主要成分就是单一的纳米润滑粒子。

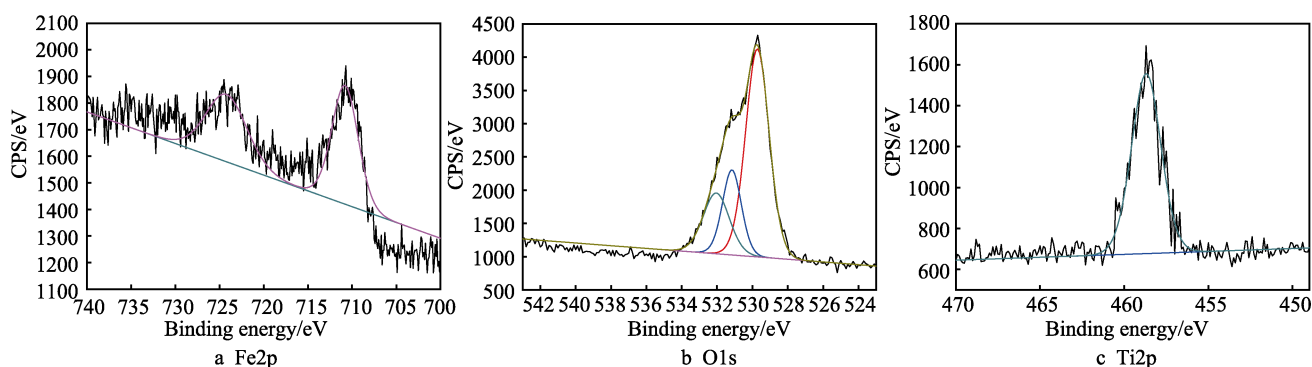


图 11 纳米 TiO_2 润滑轧后钢板表面氧化皮上铁元素、氧元素和钛元素的 XPS 能谱^[64]

Fig.11 XPS spectra of Fe2p, O1s and Ti2p on the oxide scales of rolled steel plate lubricated with nano- TiO_2 fluid^[64]

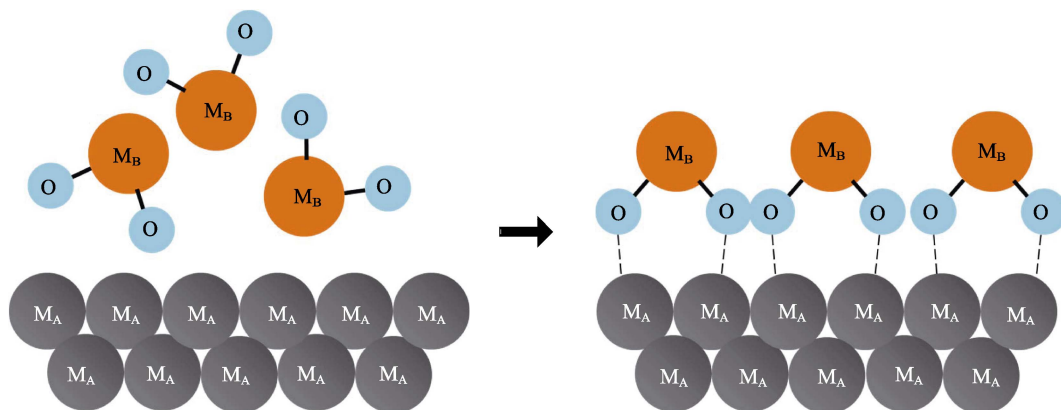


图 12 物理吸附膜中纳米粒子与金属基体间的相互作用

Fig.12 Interaction between metal atom and nanoparticles in physisorption film

3.2 化学反应膜

表面化学反应膜的形成过程中,存在纳米粒子中原有化学键的断裂和新化学键的形成,纳米粒子中的元素可以和基体中的元素形成新的化合物,在磨损表面可以检测到原体系中没有的物质,这种相互作用关系明显强于物理吸附膜。柳学全等人^[65]将纳米氟硼酸钾分散乳化于基础油中制成纳米润滑油,通过四球摩擦磨损实验研究其摩擦学行为及润滑机理,AES 光谱及 XPS 光谱分析(如图 13 所示)结果说明,氟硼酸钾中的 B、F 原子吸附在钢球表面并与之发生作用,形成一层含 B_2O_3 、 FeF_2 及其他可能产生的无机氟化物的保护膜包覆在钢球表面。

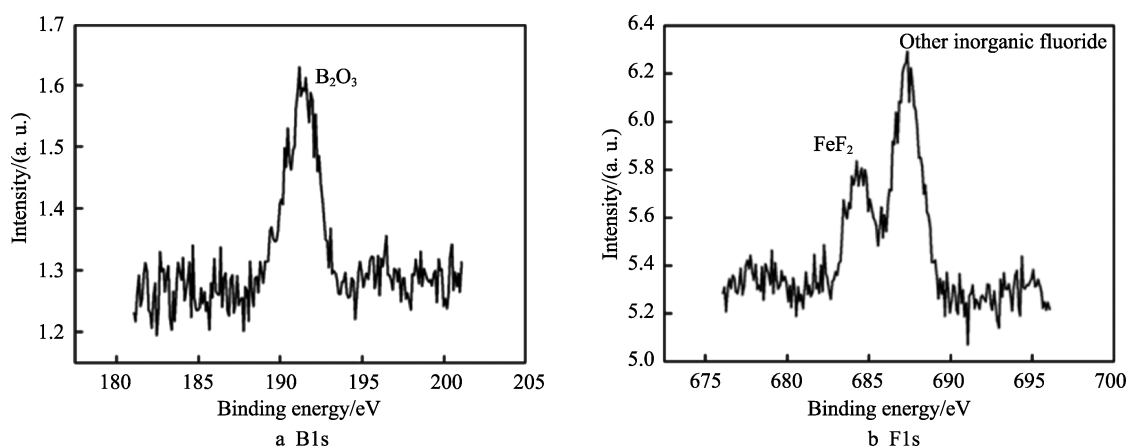


图 13 钢球表面硼元素及氟元素 XPS 能谱^[65]

Fig.13 XPS spectra of B1s and F1s on the steel ball surface^[65]

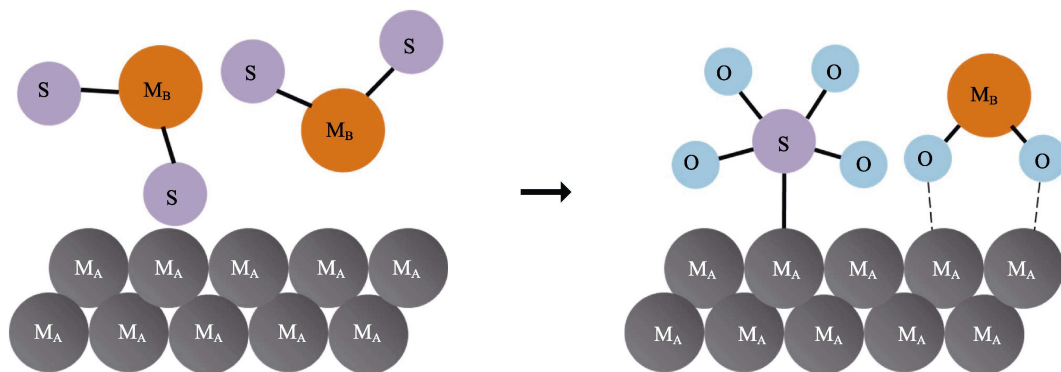


图 14 化学反应膜中纳米粒子与金属基体间的相互作用关系

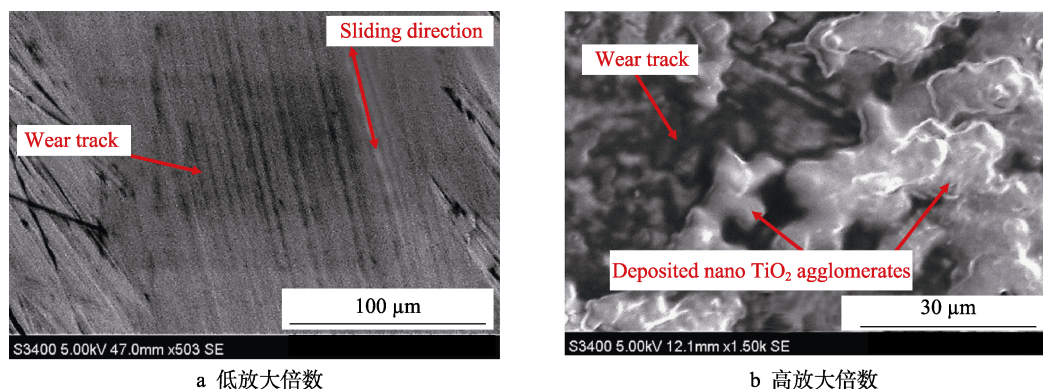
Fig.14 Interaction between metal atom and nanoparticles in chemical reaction film

3.3 沉积修复膜

无论是金属表面的物理吸附膜,还是化学反应膜,其元素分布、膜结构都是均匀的,可以将金属原表面与外界隔绝,而沉积修复膜的作用本质主要是依靠纳米粒子对金属表面凹痕的填充,从而起到平整表面的作用。Peng 等^[66]将纳米 SiO_2 与纳米金刚石分散到液体石蜡中,制备了复合纳米润滑油,并对其摩擦

在反应过程中生成化学反应膜的同时,往往会伴随物理吸附膜的产生,能在金属表面形成化学反应膜的粒子多为一些化学性质较为活泼的化合物。以 AB_2 形式的金属 B 的硫化物与基体表层原子 A 之间的相互作用为例,其反应示意图如图 14 所示,金属 B 硫化物在摩擦热的作用下,与基体表面的氧化皮中的金属 A 的氧化物以及空气中的氧气共同作用,发生化学反应生成金属 A 的硫酸盐化合物和金属 B 的氧化物,金属 A 的硫酸盐化合物就形成于金属集体上,而金属 B 的氧化物又可以物理吸附的方式在基体表面形成物理吸附膜,因此化学反应膜实际上往往是在物理吸附和化学反应的共同作用下所产生的复杂润滑膜,化学反应膜中一定会有预案体系中没有的新物质生成。

学性能进行了研究,发现这种复合纳米润滑油具有优异的减摩抗磨作用。而 Sudeep 等^[67]则是进一步探究了纳米润滑剂对表面质量的影响,通过在矿物油中添加 TiO_2 纳米粒子制备了纳米润滑油,并进行摩擦学试验,从 E52100 钢表面磨痕的 SEM 图像(如图 15 所示)可以看出,磨损表面的凹痕中有纳米粒子填充进去,表明纳米 TiO_2 可填充在磨损较为严重的微区内,起到修复作用。



a 低放大倍数

b 高放大倍数

图 15 含 0.25%TiO₂ 纳米粒子的矿物油润滑条件下的 E52100 钢表面磨痕^[67]
 Fig.15 Wear track of E52100 steel surface in mineral oil with 0.25wt%TiO₂ nanoparticles:
 (a) low magnification image; (b) high magnification image^[67]

沉积修复膜中的纳米粒子多为熔点较低且不易与金属基体发生反应的纳米态单质、氧化物。以金属 B 的单质对金属 A 基体表面的沉积修复作用为例,其微观本质如图 16 所示,金属 A 的表面存在一些较大

的凹痕,而金属 B 可以填充并沉积到这些凹痕中,并在摩擦热的作用下发生烧结过程,从而填补了金属 A 表面的凹痕缺陷。

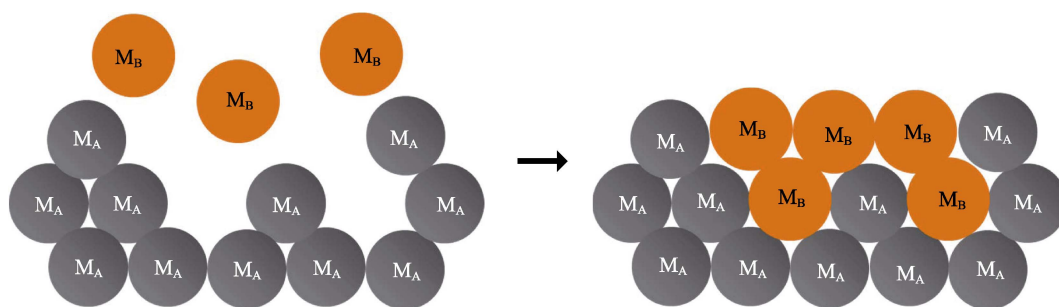


图 16 沉积修复膜中纳米粒子与金属基体间的相互作用关系
 Fig.16 Interaction between metal atom and nanoparticles in tribo-healing film

4 结论与展望

1) 纳米润滑粒子根据其物理化学性质的不同,在摩擦磨损过程中可以起到不同的作用。其润滑机理也有所不同:球状或类球状纳米粒子对金属表面的润滑主要依据滚珠轴承效应;表面活性较强的粒子主要通过吸附或反应形成保护膜来减小摩擦与磨损;硬质微粒则可以对金属表面起到切削抛光的作用,通过抛光来提高表面质量;而低熔点的纳米微粒则可以填充到表面凹痕处,通过烧结作用来修复受损的表面。然而,实际的复杂工况条件下,这几种润滑机理往往是协同作用的。

2) 纳米粒子在金属表面形成的物理吸附膜、化学反应膜和表面修复膜,都可以对金属表面起到保护和修复的作用,能有效地降低金属表面粗糙度,起到改善金属表面质量的作用。三者之间的区别在于纳米粒子与金属表面间的相互作用强弱:表面修复膜中的纳米粒子与金属基体间的相互作用很弱,纳米粒子主要利用烧结作用填充成膜;化学反应膜中的纳米粒子

与金属基体间能够形成化学键,其相互作用力也是最强的,这种反应保护膜也是较为稳定的;物理吸附膜中的纳米粒子并没有与金属基体发生化学反应,两者仅仅依靠分子间作用力连接。

3) 将纳米粒子添加到金属加工液中,既可以改善金属加工液的减摩抗磨效果,又能显著降低工件的表面粗糙度,但对于那些能够在金属表面吸附或沉积的粒子对金属材料在使用过程中表面抗磨耐蚀性的影响是积极的还是消极的,仍然需要广大研究者的不断探索。此外,目前对于纳米粒子在基液中分散稳定性的研究方式仍然以传统的试错法为主流,且每个配方仅针对一种粒子,缺少适用于一类粒子的普适配方,这些都是纳米加工液大规模生产与应用过程中亟待解决的问题。

4) 纳米 Cu、Ni、Al₂O₃、MoS₂、SiO₂、TiO₂ 等常见纳米粒子在可以用作润滑粒子的同时,也是含表面合金化元素的粒子,若能在金属加工过程中使用这些纳米粒子作为润滑材料,制备出一种既能起到润滑作用,又能提高材料使用性能的新型多功能纳米加工液,利用纳米粒子能够在金属表面形成物理吸附膜、

化学反应膜或表面修复膜的特性,甚至可能会在加工润滑中起到表面强化的作用,这将成为纳米加工润滑领域研究的新方向。

参考文献:

- [1] JIA Zheng-feng, WANG Peng, XIA Yan-qiu, et al. Tribological behaviors of diamond-like carbon coatings on plasma nitrided steel using three BN-containing lubricants[J]. Applied surface science, 2009, 255: 6666-6674.
- [2] SUN Jian-lin, ZHU Zuo-xin, XU Peng-fei. Study on the lubricating performance of nano-TiO₂ in water-based cold rolling fluid[J]. Materials science forum, 2015, 817: 219-224.
- [3] SAYUTI M, SARHAN A D, SALEM F. Novel uses of SiO₂ nano-lubrication system in hard turning process of hardened steel AISI4140 for less tool wear, surface roughness and oil consumption[J]. Journal of cleaner production, 2014, 67(6): 265-276.
- [4] 梅堂杰, 郭俊德, 李月, 等. 片状纳米 MoS₂ 的制备及其在油润滑中的减摩抗磨性能研究[J]. 表面技术, 2018, 48(8): 129-138.
MEI Tang-jie, GUO Jun-de, LI Yue, et al. Preparation of flaky nano-MoS₂ and its anti-friction and anti-wear performance in oil[J]. Surface technology, 2018, 48(8): 129-138.
- [5] HSU S M. Nano-lubrication: Concept and design[J]. Tribology international, 2004, 37(7): 537-545.
- [6] SARAVANAKUMAR N, PRABU L, KARTHIK M, et al. Experimental analysis on cutting fluid dispersed with silver nanoparticles[J]. Journal of mechanical science and technology, 2014, 28(2): 645-651.
- [7] BERMAN D, ERDEMIR A, SUMANT A V. Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces[J]. Carbon, 2013, 54: 454-459.
- [8] 刘谦, 徐滨士, 许一, 等. 摩擦磨损自修复润滑油添加剂研究进展[J]. 润滑与密封, 2006(174): 150-154.
LIU Qian, XU Bin-shi, XU Yi, et al. Research progress of lubricant additives of wear-self-repair[J]. Lubrication engineering, 2006(174): 150-154.
- [9] YADGAROV L, PETRONE V, ROSENSTVEIG R, et al. Tribological studies of rhenium doped fullerene-like MoS₂ nanoparticles in boundary, mixed and elastohydrodynamic lubrication conditions[J]. Wear, 2013, 297: 1103-1110.
- [10] KONG Lin-hui, SUN Jian-lin, BAO Yue-yue, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on wettability and tribological performance of aqueous suspension[J]. Wear, 2017, 376-377: 786-791.
- [11] HU K H, XU Y, HU E Z, et al. Rolling friction performance and functional conversion from lubrication to photocatalysis of hollow spherical nano-MoS₂/nano-TiO₂ [J]. Tribology international, 2016, 104: 131-139.
- [12] WU Hui, ZHAO Jing-wei, XIA Wen-zhen, et al. A study of the tribological behaviour of TiO₂ nano-additive water-based lubrication[J]. Tribology international, 2017, 109: 398-408.
- [13] SHOKOOHI Y, SHEKARIAN E. Application of nano-fluids in machining processes—A review[J]. Journal of nanoscience and technology, 2016, 2(1): 59-63.
- [14] TOTKA B, LUCIE S, PETRA R, et al. The application potential of SiO₂, TiO₂ or Ag nanoparticles as fillers in machining process fluids[J]. Journal of cleaner production, 2017, 142: 2237-2243.
- [15] RUKMINI S R, VAMSI K P, ISMAIL S, et al. Development of finite element based model for performance evaluation of nano cutting fluids in minimum quantity lubrication[J]. CIRP journal of manufacturing science and technology, 2018, 21: 75-85.
- [16] 王冰, 孙建林. 含纳米 ZnO 水基轧制液的摩擦学性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(5): 61-66.
WANG Bing, SUN Jian-lin. Tribological properties of nano-ZnO water based rolling liquid[J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2013, 44(5): 61-66.
- [17] XIA Wen-zhen, ZHAO Jing-wei, WU Hui, et al. Effects of oil-in-water based nanolubricant containing TiO₂ nanoparticles in hot rolling of 304 stainless steel[J]. Procedia engineering, 2017, 207: 1385-1390.
- [18] YANG Guang-bin, CHAI Shan-tao, XIONG Xiu-juan, et al. Preparation and tribological properties of surface modified Cu nanoparticles[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22: 366-372.
- [19] TOTKA B, LUCIE S, PETRA R, et al. The application potential of SiO₂, TiO₂ or Ag nanoparticles as fillers in machining process fluids [J]. Journal of cleaner production, 2017, 142: 2237-2243.
- [20] 蒲吉斌, 王立平, 薛群基. 石墨烯摩擦学及石墨基复合润滑材料的研究进展[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(1): 93-112.
PU Ji-bin, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Progress of tribology of graphene and graphene-based composite lubricating materials[J]. Tribology, 2014, 34(1): 93-112.
- [21] JUOZAS P, PAIMUNDAS P, IGORIS P, et al. Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles[J]. Tribology international, 2013, 60: 224-232.
- [22] 刘维民. 纳米颗粒及其在润滑油中的应用[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(4): 265-267.
LIU Wei-min. Application of nanoparticles in lubricants [J]. Tribology, 2003, 23(4): 265-267.
- [23] TANG Zheng-lin, LI Shao-hui. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007-present)[J]. Current opinion in solid state and materials science, 2014, 18: 119.
- [24] KONG Ling-hui, SUN Jian-lin, BAO Yue-yue. Preparation, characterization and tribological mechanism of nanofluids[J]. RSC Adv, 2017, 7: 12599.

- [25] CHEN Wen-chao, CHENG Ji-gui, CHEN Hui-pei, et al. Nanosized copper powders prepared by gel-casting method and their application in lubricating oil[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2018, 28(6): 1186-1191.
- [26] CHOU R, BATTEZ A H, CABELLO J J, et al. Tribological behavior of polyalphaolefin with the addition of nickel nanoparticles[J]. Tribology international, 2010, 43(12): 2327-2332.
- [27] GAYATRI Paul, SUBHASIS Shit, HARISH Hirani, et al. Tribological behavior of dodecylamine functionalized graphene nanosheets dispersed engine oil nanolubricants [J]. Tribology international, 2019, 131: 605-619.
- [28] KATO H, KOMAI K. Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces[J]. Wear, 2007, 262: 36-41.
- [29] RAHMAN Saadman Sakib, ASHRAF Md Zurais Ibne, AMIN AKM Nurul, et al. Tuning nanofluids for improved lubrication performance in turning biomedical grade titanium alloy[J]. Journal of cleaner production, 2019, 206: 180-196.
- [30] SAYUTI Mohd, ERH Ooi Ming, SARHAN Ahmed A D, et al. Investigation on the morphology of the machined surface in end milling of aerospace AL6061-T6 for novel uses of SiO₂ nanolubrication system[J]. Journal of cleaner production, 2014, 66: 655-663.
- [31] 董兰, 李长河, 柏秀芳, 等. 基于 Al₂O₃ 纳米粒子的微量润滑铣削冷却性能分析[J]. 制造技术与机床, 2018(9): 131-135.
- [32] DONG Lan, LI Chang-he, BAI Xiu-fang, et al. Cooling performance analysis based on minimum quantity lubrication milling with Al₂O₃ nanoparticle [J]. Manufacturing technology & machine tool, 2018(9): 131-135.
- [33] RAPOPORT L, LESHCHINSKY V, LAPSKER I, et al. Tribological properties of WS₂ nanoparticles under mixed lubrication[J]. Wear, 2003, 255: 785-793.
- [34] KANG X, WANG B, ZHU L, et al. Synthesis and tribological property study of oleic acid-modified copper sulfide nanoparticles [J]. Wear, 2008, 265: 150-154.
- [35] BIZHAN Rahmati, SARHAN Ahmed A D, SAYUTI M. Morphology of surface generated by end milling AL6061-T6 using molybdenum disulfide (MoS₂) nanolubrication in end milling machining[J]. Journal of cleaner production, 2014, 66: 685-691.
- [36] LI Bin, WAN Hong-qi, YIN-ping Y E, et al. Investigating the effect of LaF₃ on the tribological performances of an environment friendly hydrophilic polyamide imide resin bonded solid lubricating coating[J]. Tribology international, 2017, 116: 164-171.
- [37] CHEN B, GU K, FANNG J, et al. Tribological characteristics of monodispersed cerium borate nanospheres in biodegradable rapeseed oil lubricant[J]. Applied surface science, 2015, 353: 326-332.
- [38] SHEN T, WANG D, YUN J, et al. Tribological properties and tribochemical analysis of nano-cerium oxide and sulfurized isobutene in titanium complex grease [J]. Tribology international, 2016, 93: 332-346.
- [39] RAM Krishna Upadhyay, ARVIND Kumar. Boundary lubrication properties and contact mechanism of carbon/MoS₂ based nanolubricants under steel/steel contact[J]. Colloid and interface science communications, 2019, 31, 100186.
- [40] DU Shao-nan, SUN Jian-lin, WU Ping. Preparation, characterization and lubrication performances of graphene oxide-TiO₂ nanofluid in rolling strips[J]. Carbon, 2018, 140: 338-351.
- [41] 谢红梅, 蒋斌, 彭程, 等. SiO₂/MoS₂ 复合纳米基润滑油在镁合金冷轧中的摩擦学性能及润滑机理[J]. 材料导报, 2018, 32(8): 1276-1282.
- [42] XIE Hong-mei, JIANG Bin, PENG Cheng, et al. Tribological properties and lubricant mechanisms of SiO₂/MoS₂ hybrid nanolubricants in magnesium alloys cold rolling [J]. Materials reports, 2018, 32(8): 1276-1282.
- [43] DAI Wei, KHEIREDDIN B, GAO Hong, et al. Roles of nanoparticles in oil lubrication[J]. Tribology international, 2016, 102: 88-98.
- [44] UYSAL Alper, DEMIREN Furkan, ALTAN Erhan. Applying minimum quantity lubrication (MQL) method on milling of martensitic stainless steel by using nano MOS₂ reinforced vegetable cutting fluid[J]. Procedia- social and behavioral sciences, 2015, 195: 2742-2747.
- [45] ANUJ Kumar Sharma, RABESH Kumar Singh, AMIT Rai Dixit, et al. Characterization and experimental investigation of Al₂O₃ nanoparticle based cutting fluid in turning of AISI 1040 steel under minimum quantity lubrication (MQL)[J]. Materials today: Proceedings, 2016, 3(6): 1899-1906.
- [46] XIE Hong-mei, DANG Sui-hu, JIANG Bin, et al. Tribological performances of SiO₂/graphene combinations as water-based lubricant additives for magnesium alloy rolling[J]. Applied surface science, 2019, 475: 847-856.
- [47] ZHANG Chun-li, ZHANG Sheng-mao, YU Lai-gui, et al. Preparation and tribological properties of water-soluble copper/silica nanocomposite as a water-based lubricant additive[J]. Applied surface science, 2012, 259: 824-830.
- [48] ALVES S M, BARROS B S, TRAJANO M F, et al. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions[J]. Tribology international, 2013, 65(3): 28-36.
- [49] NIZAR Bouguerra, SÉBASTIEN Poncet, SAID Elkoun. Dispersion regimes in alumina/water-based nanofluids: Simultaneous measurements of thermal conductivity and dynamic viscosity[J]. International communications in heat and mass transfer, 2018, 92: 51-55.
- [50] 朱伟淳, 朱作鑫, 朱泽郎, 等. 纳米 TiO₂ 轧制液润滑轧制表面质量实验研究[C]// 第四届全国金属加工润滑技术学术研讨会论文集. 北京: 北京机械工程学会, 2013: 65-71.

- ZHU Yi-chun, ZHU Zuo-xin, ZHU Ze-lang, et al. Research on lubrication surface qualification of nano-TiO₂ in water-based hot rolling liquid[C]// The fourth national conference on metal processing lubrication technology. Beijing: Beijing Mechanical Engineering Society, 2013: 65-71.
- [49] 莫松平, 陈颖, 李兴, 等. 表面活性剂对二氧化钛纳米流体分散性的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(12): 43-46.
- MO Song-ping, CHEN Ying, LI Xing, et al. Effects of surfactants on dispersion of titania nanofluid[J]. Materials reports, 2013, 27(12): 43-46.
- [50] 陈小榆, 李原, 谢欣彤, 等. Al₂O₃ 纳米颗粒与表面活性剂对 O/W 乳状液稳定性的影响[J]. 油田化学, 2017, 34(4): 675-679.
- CHEN Xiao-yu, LI Yuan, XIE Xin-tong, et al. Effect of alumina nanoparticle and surfactant on the stability of O/W emulsion[J]. Oilfield chemistry, 2017, 34(4): 675-679.
- [51] YANG Liu, DU Kai, NIU Xiao-feng, et al. An experimental and theoretical study of the influence of surfactant on the preparation and stability of ammonia-water nanofluids[J]. International journal of refrigeration, 2011, 34(8): 1741-1748.
- [52] PATI S S, MAHENDRAN V, PHILIP J. A simple approach to produce stable ferro fluids without surfactants and with high temperature stability[J]. Journal of nanofluids, 2013, 2: 94-103.
- [53] SUI Tian-yi, DING Mei, JI Chun-hui, et al. Dispersibility and rheological behavior of functionalized silica nanoparticles as lubricant additives[J]. Ceramics international, 2018, 44(15): 18438-18443.
- [54] KAO Mu-Jung, LIN Chil-Ruey. Evaluating the role of spherical titanium oxide nanoparticles in reducing friction between two pieces of cast iron[J]. Journal of alloys & compounds, 2009, 483(1): 456-459.
- [55] LUO Ting, WEI Xiao-wei, HUANG Xiong, et al. Tribological properties of Al₂O₃ nanoparticles as lubricating oil additives[J]. Ceramics international, 2014, 40(5): 7143-7149.
- [56] 陈爽, 刘维民, 欧忠文, 等. 油酸表面修饰 PbO 纳米微粒作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2001(5): 344-347.
- CHEN Shuang, LIU Wei-min, OU Zhong-wen, et al. Tribological behavior of oleic acid coated PbO nanoparticles as additive in liquid paraffin[J]. Tribology, 2001 (5): 344-347.
- [57] XIE Hong-mei, JIANG Bin, HE Jun-jie, et al. Lubrication performance of MoS₂ and SiO₂ nanoparticles as lubricant additives in magnesium alloy-steel contacts[J]. Tribology international, 2016, 93: 63-70.
- [58] PEÑA-Parás L, TAHA-Tijerina J, GARZA L, et al. Effect of CuO and Al₂O₃ nanoparticle additives on the tribological behavior of fully formulated oils[J]. Wear, 2015, 332-333: 1256-1261.
- [59] 叶毅, 董浚修, 陈国需, 等. 纳米硼酸盐的摩擦学特性初探[J]. 润滑与密封, 2000(4): 20-21.
- YE Yi, DONG Jun-xiu, CHEN Guo-xu, et al. Special tribological behavior of nanometric borate[J]. Lubrication engineering, 2000(4): 20-21.
- [60] WU Y Y, TSUI W C, LIU T C. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives[J]. Wear, 2007, 262: 819-825.
- [61] WANG X L, YING Y L, ZHANG G N. Study on anti-wear and repairing performances about mass of nano-copper lubricating additives to 45 steel[J]. Physics procedia, 2013, 50: 466-472.
- [62] 岳文, 王成彪, 田斌, 等. 陶瓷润滑油添加剂对钢/钢接触疲劳及磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(6): 118-123.
- YUE Wen, WANG Cheng-biao, TIAN Bin, et al. Effect of ceramic lubricant additives on contact fatigue and wear properties of steel-steel[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2006, 27(6): 118-123.
- [63] BAO Yue-yue, SUN Jian-lin, KONG Lin-hui. Effects of nano-SiO₂ as water-based lubricant additive on surface qualities of strips after hot rolling[J]. Tribology international, 2017, 114: 257-263.
- [64] MENG Ya-nan, SUN Jian-lin, WU Ping, et al. The role of nano-TiO₂ lubricating fluid on the hot rolled surface and metallographic structure of ss41 steel[J]. Nanomaterials, 2018, 8(2): 111.
- [65] 柳学全, 李一, 霍静, 等. 纳米氟硼酸钾润滑油添加剂的摩擦学机理[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(3): 341-345.
- LIU Xue-quan, LI Yi, HUO Jing, et al. Tribological mechanism of potassium fluoborate nanoparticles as lube additive[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2013, 18(3): 341-345.
- [66] PENG D X, KANG Y, HWANG R M, et al. Tribological properties of diamond and SiO₂ nanoparticles added in paraffin[J]. Tribology international, 2009, 42: 911-917.
- [67] INGOLE Sudeep, CHARANPAHARI Archana, KAKADE Amol, et al. Tribological behavior of nano TiO₂ as an additive in base oil[J]. Wear, 2013, 301: 776-785.