

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2023.04.008

<https://xuebao.xaut.edu.cn>

引文格式:王宇芸,张国亮,尹维,杨铎,翁艺斌,李奇. 多孔 Cu-BTC/Ag 纳米复合润滑剂减摩与自修复性能研究[J]. 西安理工大学学报,2023,39(4):521-528,566.

WANG Yuyun, ZHANG Guoliang, YIN Wei, YANG Duo, WENG Yibin, LI Qi. Antifriction and self-healing properties of porous Cu-BTC/Ag nanocomposite lubricant[J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2023, 39 (4): 521-528,566.

多孔 Cu-BTC/Ag 纳米复合润滑剂减摩与自修复性能研究

王宇芸¹, 张国亮¹, 尹维¹, 杨铎¹, 翁艺斌², 李奇³

(1. 天津职业技术师范大学 机械工程学院, 天津 300222; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司, 北京 102206; 3. 清研高装科技(天津)有限公司, 天津 300300)

摘要: 针对润滑剂界面减摩持续性能差导致的磨损失效问题, 本文设计了一种新型多孔 Cu-BTC/Ag 纳米复合添加剂, 并研究其摩擦学性能及界面自修复行为。首先采用溶剂热法制备了多孔 Cu-BTC/Ag 纳米复合润滑添加剂, 并利用扫描电子显微镜(SEM)对其微观形貌进行了表征, 其次将该纳米复合润滑剂均匀分散于正十六烷基基础油内, 利用 UMT-5 多功能摩擦磨损试验机研究了其摩擦学性能。结果表明: Cu-BTC/0.1% Ag 纳米复合润滑添加剂的减摩效果最优, 与正十六烷基的摩擦系数相比降低约 31%; 基于磨痕表面的 SEM 图、三维形貌图和磨痕宽度深度柱状图可以看出, 磨痕的宽度、深度各降低约 35.2% 和 68%, 磨痕的数量变少、深度变浅以及磨损表面更为平整。这主要由于润滑剂的多孔结构, 孔内存储了少量的润滑油, 在摩擦过程中, 其内部的润滑油持续向摩擦界面补给, 对摩擦接触区起到了持续润滑的效果。对磨痕表面进行能谱仪(EDS)元素分析, 发现含有大量铜元素, 表明多孔 Cu-BTC 受力时发生挤压变形, 单晶纳米颗粒修补摩擦界面划痕和沟壑, 具有修复摩擦界面磨损缺陷的功能。

关键词: 纳米 Ag; 纳米复合添加剂; 多孔结构; 持续润滑; 自修复

中图分类号: TH117.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-4710(2023)04-0521-08

Antifriction and self-healing properties of porous Cu-BTC/Ag nanocomposite lubricant

WANG Yuyun¹, ZHANG Guoliang¹, YIN Wei¹, YANG Duo¹, WENG Yibin², LI Qi³

(1. School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China;

2. CNPC Safety and Environmental Technology Research Institute Co. LTD, Beijing 102206, China;

3. Qingyan Gaozhuang Technology (Tianjin) Co. LTD, Tianjin 300300, China)

Abstract: In this paper, a new porous Cu-BTC/Ag nanocomposite additive was designed to solve the problem of wear failure caused by poor interfacial anti-friction durability of lubricants, with its tribological properties and interfacial self-healing behavior studied. Firstly, porous Cu-BTC/Ag nano-composite lubricant additive was prepared by the solvothermal method, and it had been used to characterize the microstructure by using the scanning electron microscope (SEM). Secondly, the nano-composite lubricant additive was dispersed into n-hexadecane base oil. Finally, the tribological property of the nano-composite lubricant additive was studied by using UMT-5 multi-

收稿日期: 2022-09-21; 网络首发日期: 2023-01-03

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail//61.1294.N.20230103.1323.001.html>

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52175181); 中国石油集团安全环保技术研究院石油石化污染物控制与处理国家重点实验室开放课题项目(PPC2020011)

第一作者: 王宇芸, 女, 硕士生, 研究方向为机械摩擦、磨损及润滑。E-mail: 1611344902@qq.com

通信作者: 张国亮, 男, 博士, 副教授, 研究方向为复合材料摩擦磨损调控。E-mail: zhangguoliang@tute.edu.cn

functional friction and wear testing machine. The results show that Cu-BTC/0.1% Ag nano-composite lubricant additive has the best anti-friction effect, which reduces the friction coefficient by about 31% compared with that by n-hexadecane. Based on the SEM figures of wear surface, 3D morphologies of wear surface and wear width and depth bar graph, it can be seen that the width and depth of the wear marks are reduced by approximately 35.2% and 68% respectively. The number of abrasion marks becomes less, the depth becomes shallower and the wear surface is flatter. Due to the porous structure of the additive, a small amount of lubricant is stored in the pores. During the friction process, the internal lubricating oil of the additive continues to supply to the friction interface, which plays a continuous lubrication effect on the frictional contact area. The EDS analysis of the surface of the friction marks showed that there was a large amount of copper element, indicating that the porous Cu-BTC was extruded and deformed under stress, and that the single crystal nanoparticles kept filling the scratches and furrows of the friction interface, which had the function of repairing the friction interface.

Key words: nano Ag; nano-composite lubricant additive; porous structure; continuous lubrication; self-repairing

随着纳米润滑技术的发展,纳米颗粒作为润滑添加剂表现出了优异的摩擦学性能,在润滑领域具有广阔的应用前景^[1]。纳米颗粒作为润滑剂,在金属有机骨架材料(MOF)^[2-5]、纳米银^[6-7]、纳米铜^[8]、氧化石墨烯^[9]等领域,都表现出了优异的极压和抗磨性能。

MOF具有三维多孔、高孔隙率和大比表面积^[10-11]等结构特点,在水处理^[12]、传感器^[13]、分离^[14]及催化^[15]等领域已开展了大量研究。近年来,MOF在润滑领域的应用也引起了广泛的关注。已有研究表明,多孔组织的加入可以改善液体润滑剂的吸收和储存。文献^[3]通过球-盘摩擦试验研究了Cu-BTC储存油胺的润滑行为,发现无润滑剂时稳态共价有机骨架(COF)为0.5,而将油胺作为润滑剂存储于Cu-BTC纳米颗粒后实现了超低摩擦(COF为0.03)。然而,由于硬基体中多孔材料含量的增加,复合材料的润滑性能在得到改善的同时,其机械强度也会下降。目前,将MOFs作为润滑添加剂的研究还比较少,这也提示了其作为润滑添加剂的应用前景,已有研究发现^[4],将Zn(Bim)(OAc)作为润滑添加剂分散于液体石蜡中,摩擦系数和磨损率分别降低了17.0%和22.6%。

纳米Ag的原子结构为面心立方结构,呈现质软、富延展性等物性特点^[16-17],有关研究表明^[6-7],纳米Ag在摩擦过程中受到载荷和摩擦热的作用时易发生挤压变形,并吸附在摩擦界面原位构筑润滑保护膜,可起到填隙和修复磨损表面的作用。但纳米Ag价格昂贵,不大可能单独作为润滑添加剂。

结合以上研究,本文拟采用溶剂热法制备多孔Cu-BTC/Ag纳米复合添加剂,研究纳米Ag颗粒含量对Cu-BTC多孔结构的调控机制,之后将纳米复合添加剂分散到基础油中,采用球-盘摩擦方式考察该复

合添加剂对GCr15钢减摩耐磨性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验材料

正十六烷,分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司;三水合硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司;三乙胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$),分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司;1,3,5-苯三甲酸($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$),分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇(CH_3OH),分析纯,北京化工厂;乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,北京化工厂;醋酸(CH_3COOH),分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 多孔Cu-BTC/Ag纳米复合润滑剂的制备

多孔Cu-BTC/Ag纳米复合润滑添加剂的合成工艺参考文献^[18],称取0.123 25 g硝酸铜(1.8 mmol),加入到3 mL甲醇中,再向上述溶液中加入0.155 mL醋酸和0.125 mL三乙胺,室温搅拌1小时。随后,加入0.053 5 g 1,3,5-苯三甲酸(1.0 mmol),继续搅拌2小时后加入不同添加比例的纳米银,形成均一的混合物。将上述混合物转移到带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在80℃下反应24小时,对产物进行分离并用乙醇洗涤若干次,得到多孔Cu-BTC/Ag纳米复合润滑添加剂,将其按不同比例分散到正十六烷中,制备出多孔Cu-BTC/Ag纳米复合润滑剂,制备过程如图1所示。

为研究多孔Cu-BTC/Ag纳米复合润滑添加剂在正十六烷基础油内的分散性,将所制备的添加剂以4种添加比例加入到正十六烷基础油内,将其静置20天,考察其分散性和稳定性。如图2所示,静置20天后,玻璃瓶底部几乎没有沉淀物,表明多孔Cu-BTC/Ag纳米复合润滑添加剂在正十六烷基础油中的分散

性和稳定性良好,满足进行摩擦实验的要求。

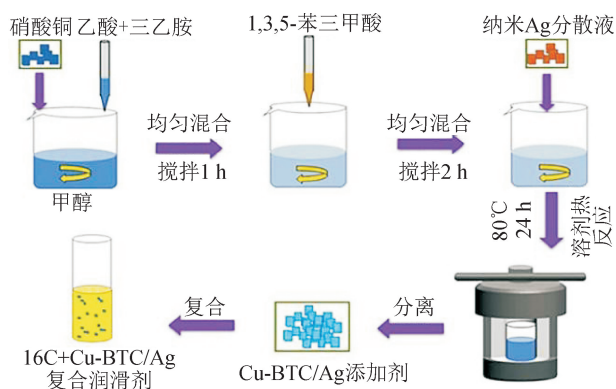


图1 多孔 Cu-BTC/Ag 纳米复合润滑剂的制备过程图

Fig. 1 Preparation process diagram of porous Cu-BTC/Ag nanocomposite lubricant

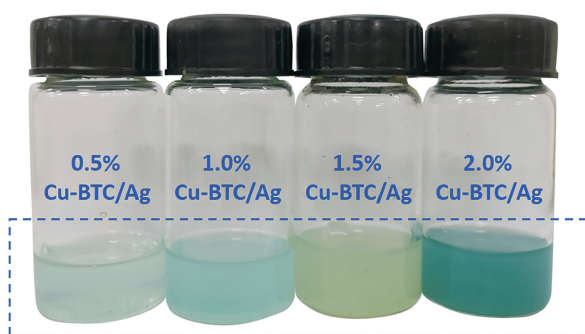


图2 多孔 Cu-BTC/Ag 纳米复合润滑剂静置 20 天后的照片
Fig. 2 Picture of porous Cu-BTC/Ag nanocomposite lubricant after standing for 20 days

1.3 测试方法

本研究使用扫描电子显微镜(日本日立 SU-8010)表征多孔 Cu-BTC/Ag 纳米复合润滑添加剂的表面形貌与孔径结构。利用 UMT-5 多功能摩擦磨损试验机进行摩擦学性能测试,实验装置如图 3 (a)所示。摩擦副材料为 GCr15 轴承钢,摩擦速度为 16 mm/s。最后采用扫描电子显微镜和 Bruker 三维白光干涉表面形貌仪对试件表面的磨痕形貌进

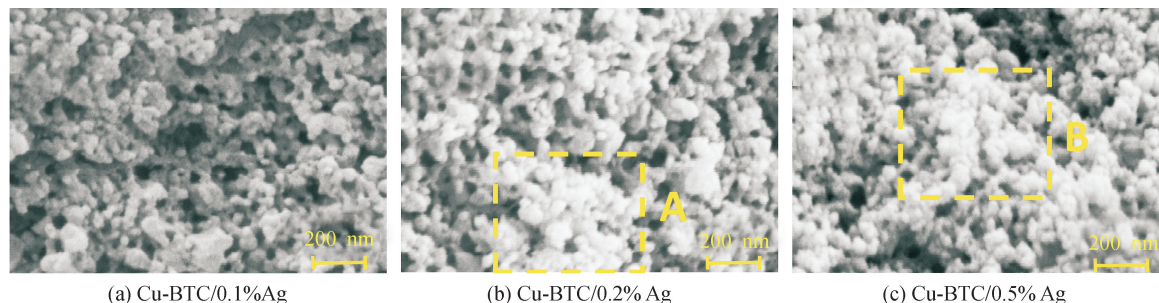


图4 SEM 微观形貌图
Fig. 4 SEM micrographs

在本文所述的体系中,当纳米银含量在 0.1% 时,反应体系内晶核较少且分散性较好,这些纳米颗粒的紧密堆积形成了相对规整的孔结构。当纳米银

行表征,进而分析复合润滑剂的减摩耐磨机理。

黏度测试装置示意图如图 3(b)所示,使用安东帕旋转流变仪测量润滑剂的黏度,测试时将转子浸在待测试剂中,通过转子旋转时受到的阻滞力矩测试出复合润滑剂的黏度。在剪切速率为 $0\sim 500\text{ s}^{-1}$ 的实验条件下,对正十六烷及其复合润滑剂的黏度进行测试,并得到黏度随剪切速率的变化曲线,进而评价纳米复合添加剂对正十六烷基基础油黏度的影响。

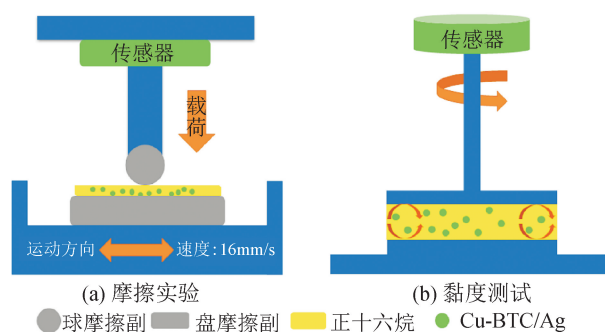


图3 实验设备示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental equipments

2 结果讨论

2.1 多孔 Cu-BTC/Ag 添加剂微观形貌

本研究通过改变纳米银颗粒的添加量来实现多孔 Cu-BTC/Ag 纳米复合润滑添加剂的孔径调控。首先, Cu^{2+} 和 CH_3COO^- 可以形成 $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ 的次级结构单元^[16]。随着体系中 H_3BTC 的加入,这些 $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ 的次级结构单元与去质子化的 BTC^{3-} 有机配体生成 HKUST-1 的纳米晶粒,这些纳米晶粒以银颗粒为晶核,逐渐生长和聚集堆积,形成含有大孔结构的多级孔 MOFs 材料。在合成过程中,纳米银含量及分散性是影响 MOFs 晶体大小的一个重要因素。不同纳米 Ag 颗粒含量的复合润滑添加剂微观形貌如图 4 所示。

含量为 0.2% 或 0.5% 时,其在反应体系内分散性较差,且有较大的纳米银团聚颗粒生成,生成的 Cu-BTC 纳米晶颗粒不均一,堆积聚集所形成的孔

结构的有序性逐渐降低,且材料表面逐渐出现大块的 Cu-BTC 团聚颗粒(见图 4(b)A 区域,图 4(c)B 区域)。因此可以看出,当纳米银含量在 0.1% 时,该纳米复合润滑添加剂的孔结构最为规整。

2.2 复合润滑剂流变性能

黏度是决定液体润滑剂减摩润滑性能的重要指标之一。通常,在基础油内加入一定量的添加剂易造成其黏度的升高从而引起润滑油润滑状态的改变,为排除复合润滑剂黏度对其减摩润滑性能的影响,本研究需对正十六烷及其复合润滑剂的流变性能进行测试,其流变曲线如图 5 所示。

正十六烷及其复合润滑剂的剪切黏度均随着剪切速率的增加而迅速减小并趋于平稳(均属于宾厄姆非牛顿流体),这主要由于剪切速率增大能够使润滑油分子的内能增加,使其微观运动更加剧烈,分子间距增大,从而导致黏度降低^[19]。同时可以看出,纳米复合润滑剂在不同的剪切速率下,剪切黏度都有一定程度的增加(剪切速率 500s^{-1} 下,正十六烷黏度为 $2.9\text{Pa}\cdot\text{s}$, Cu-BTC/0.5% Ag 黏度为 $3.1\text{Pa}\cdot\text{s}$, Cu-BTC/1.5% Ag 黏度为 $3.6\text{Pa}\cdot\text{s}$),即 Cu-BTC/Ag 添加剂具有一定的增黏作用,这主要由于其多孔特性可以不断吸附润滑剂分子,对润滑剂分

子具有一定的限域作用,降低了分子运动的频率,从而导致黏度升高,但是由于黏度升高的程度在 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以内,增黏程度较低,因此,黏度对纳米复合润滑剂和正十六烷基础油的摩擦学性能变化没有影响。

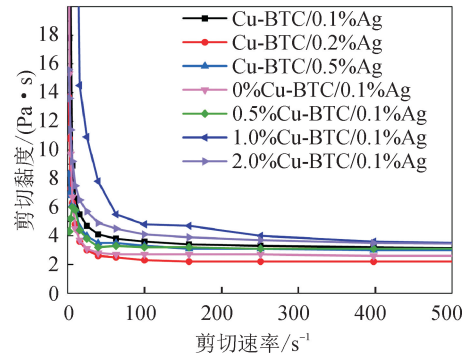
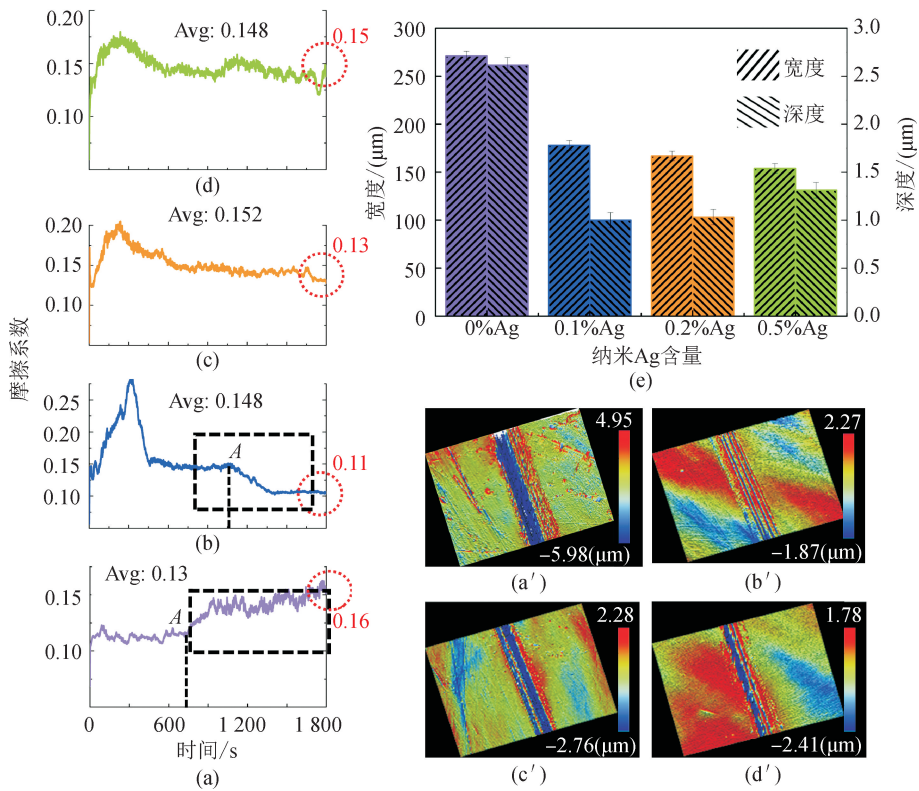


图 5 正十六烷及其复合润滑剂的黏度随剪切速率的变化曲线图

Fig. 5 Curve of shear viscosity of n-hexadecane and its composite lubricants at shear rate

2.3 纳米银最优添加量

本文在载荷为 12N 的实验条件下,研究纳米银含量对添加剂摩擦学性能的影响(此处添加剂在正十六烷中的添加比例均为 1.0%),如图 6 所示。



注: Avg 表示平均摩擦系数;黑色虚线框表示摩擦系数后期发生变化的区间;A 表示发生变化的时间节点。

图 6 纳米 Ag 颗粒添加量为 0%、0.1%、0.2%、0.5% 的复合润滑剂在 12N 载荷下的摩擦系数变化曲线(a~d)、磨损表面三维形貌图(a'~d')、磨痕宽度和深度柱状图(e)

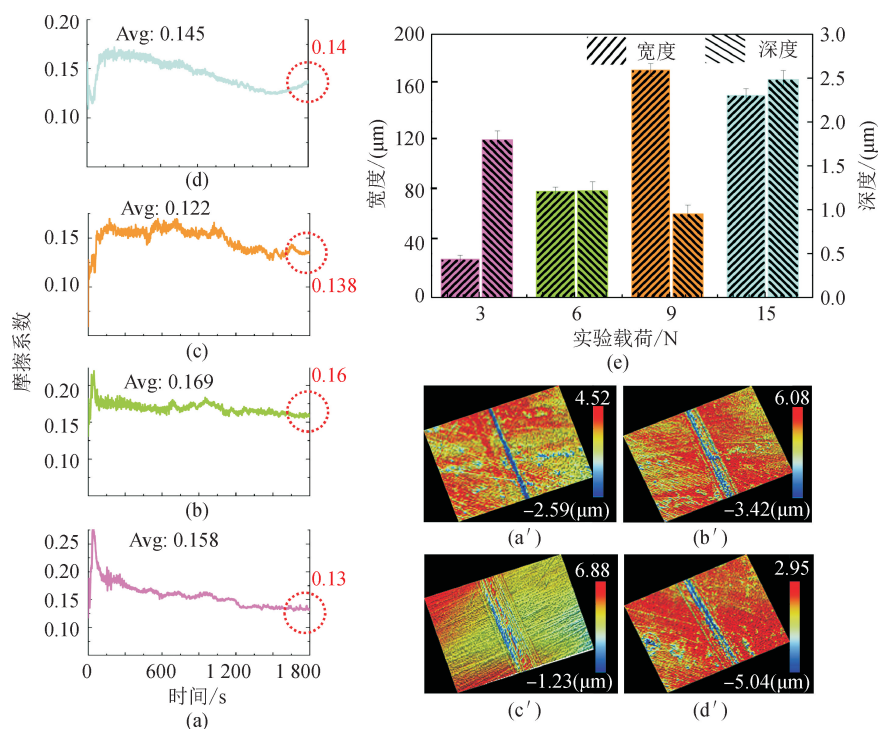
Fig. 6 Variation of friction coefficient(a~d) and 3D morphologies of wear surface(a'~d') and wear width and depth bar graph(e) of composite lubricants with 0%, 0.1%, 0.2% and 0.5% nano-Ag particles at the load of 12 N

从图 6 可看出,纯基础油正十六烷摩擦系数曲线一直呈上升趋势,最终增大至 0.16(见图 6(a)),且磨痕宽度和深度分别为 $271.1\ \mu\text{m}$ 和 $2.63\ \mu\text{m}$ 。观察图 6(b)~(d),可以看到 0~100s 实验时间内,摩擦过程处于磨合期阶段,摩擦系数快速上升,这主要由于正十六烷润滑膜在载荷的作用下破裂,磨粒磨损现象加剧导致磨损增大(见图 6(b')~(d'))。在摩擦往复剪切力的作用下,多孔 Cu-BTC/Ag 添加剂逐渐进入摩擦接触区,在摩擦界面温度和应力的诱导激励下,其内部储存的润滑油持续向摩擦界面补给润滑剂,原位形成了界面微油池,持续补充界面破裂润滑膜,起到了承载和减摩的效果,摩擦进行到 1 200 s 后,纳米复合润滑剂的摩擦系数降低至 0.11(见图 6(b)),纳米银颗粒含量为 0.1%。由图 6(e)可以看出,随着纳米银颗粒含量的增大,摩擦试件的磨痕宽度和深度均有不同程度的降低,当纳米银颗粒含量为 0.1% 时,磨痕宽度和深度分别降至 $175\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}$,相较于 0.2% 和 0.5%,其深度值最低,观察磨痕三维形貌可以看出其磨痕表面最为平整均匀(见图 6(b')),这主要由于多孔添加剂在摩擦载荷的作用下,挤压变形后粘附于磨痕表面,发挥了较好的承载作用和修复摩擦界面磨痕的功能,从而进一步降低了试件的磨损^[7]。综上,当纳米 Ag 颗粒添加量为 0.1% 时,在 1 200~1 800 s

表现出较好的减摩润滑作用,摩擦系数降低至 0.11,且对试件表面磨痕能起到修复作用,因此 0.1% 为该润滑添加剂中纳米银的最优添加量。

2.4 载荷对 Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂的影响

研究不同载荷 (3N、6N、9N、12N (见图 6)、15N) 对 Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂摩擦学性能的影响,实验结果如图 7 所示。在不同载荷下,摩擦时间 0~100s 内 Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂摩擦系数呈现急剧升高的趋势,随着摩擦实验的进行,摩擦系数逐渐降低。当载荷为 3N 时,复合润滑剂摩擦系数降低至 0.13(见图 7(a)),其磨痕深度和宽度较低 ($1.6\ \mu\text{m}$, $27\ \mu\text{m}$, 见图 7(e)),磨损程度较小,这主要由于界面接触应力未超过复合润滑剂承载极限;当载荷为 15N 时,复合润滑剂摩擦系数降低至 0.14(见图 7(d)),其磨痕深度和宽度较高 ($2.5\ \mu\text{m}$, $151\ \mu\text{m}$, 见图 7(e)),磨损体积较大,复合润滑剂磨损失效,磨痕底部出现较多长条状犁沟(见图 7(d'));当载荷为 12N 时,复合润滑剂的摩擦系数先后在 450 s、1 100 s 和 1 350 s 经历了 3 次降低过程(见图 6(b)),由此看出 Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂可在 12 N 载荷作用下有效保证多孔材料结构骨架的完整性,不易在界面中产生大量磨粒进而造成剧烈磨损,且复合润滑剂多孔材料可有效释放内部润滑剂,表现出持续润滑减摩的效果。



注: Avg 表示平均摩擦系数。

图 7 Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂在不同载荷下(3N、6N、9N、15N)的摩擦系数变化曲线(a~d)、磨痕表面三维形貌图(a'~d')、磨痕宽度和深度柱状图(e)

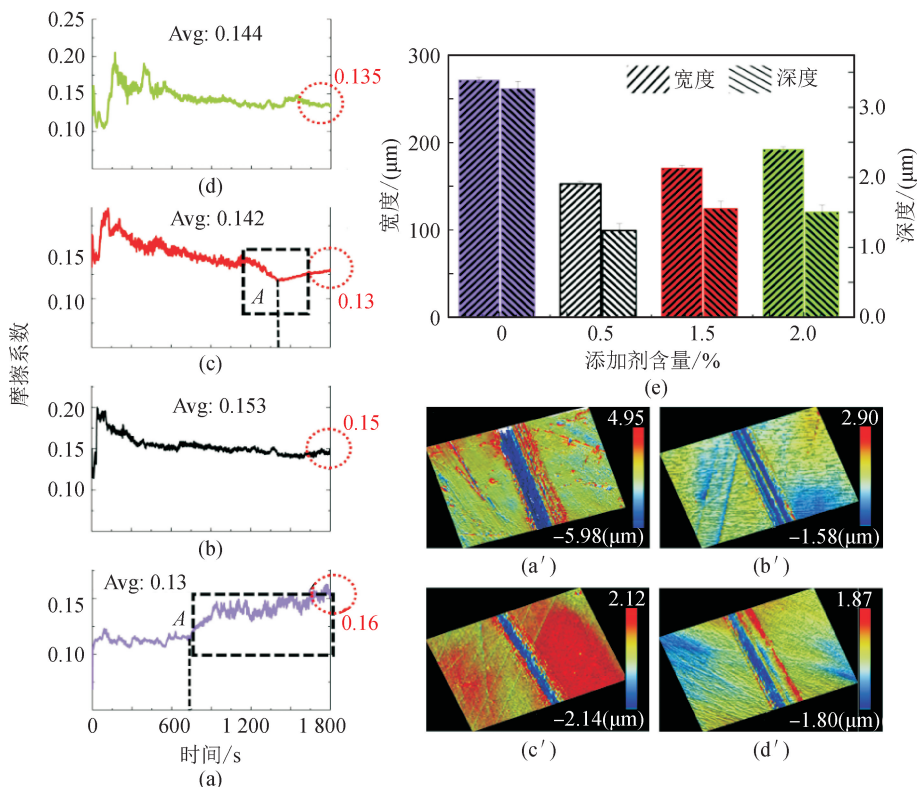
Fig. 7 Variation of friction coefficient(a~d) and 3D morphologies of wear surface(a'~d') and wear width and depth bar graph(e) of Cu-BTC/0.1%Ag composites under different loads(3N、6N、9N、15N)

2.5 添加剂的添加比例对 Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂的影响

润滑剂添加剂的加入量对复合润滑剂的摩擦学性能具有重要影响。本文选择 Cu-BTC/0.1%Ag 添加剂,摩擦实验载荷为 12N,调变添加剂在基础油正十六烷中的含量,实验结果如图 8 所示。摩擦实验进程介于 750~1 800 s 之间,不同含量的 Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂摩擦系数曲线均呈下降趋势,含量为 1.0%(图 6(b))、1.5%(图 8(c)) 时,摩擦系数有 2~3 次降低过程,分别降低至 0.11 和 0.13。含量为 0.5%(图 8(b))、2.0%(图 8(d)) 时,摩擦系数仅有 1 个降低过程,分别降低至 0.15 和 0.135,最终摩擦系数较大,磨痕不均匀且较粗糙(见图 8(a')~(d'))。这主要由于添加比例较小时,添加剂多孔结构存储的润滑油较少,难以对摩擦界面持续润滑;而添加比例太大时,由于添加剂团聚颗粒较多,摩擦界面原位形成较多磨粒进而产生磨粒磨损。因此,当 Cu-BTC/0.1%Ag 添加剂含量为 1.0% 时,复合润滑剂减摩润滑效果显著。

GCr15 试件在不同 Cu-BTC/0.1%Ag 含量复合润滑剂下的磨损表面形貌,如图 9 所示。不同含

量的 Cu-BTC/0.1%Ag 添加剂对磨损表面形貌影响较大。纯正十六烷作用下,试件的磨痕表面不平整,磨粒磨损造成的犁沟现象十分明显,同时摩擦过程中伴随着粘着磨损和塑性变形(见图 9(a)黄色虚线框区域)。当 Cu-BTC/0.1%Ag 添加剂含量增加至 0.5% 或 1.0% 时,试件表面磨粒磨损程度减弱,犁沟的深度和宽度逐渐减小,且表面趋于平整,这主要由于 Cu-BTC/0.1%Ag 进入了摩擦接触区,在载荷作用下对磨痕和犁沟起到填隙修复作用(见图 9(b)~(c)蓝色虚线框区域),尤其是图 9(c)较深的磨痕(图中暗色区域)长度减小,磨损程度减弱。磨损表面形貌 EDS 元素分析和元素含量(见图 9(f)和(g))结果表明,在含有添加剂的润滑剂作用下,试件磨损表面含有 Cu 元素,进一步证明了 Cu-BTC/0.1%Ag 添加剂的磨损修复效应。当 Cu-BTC/0.1%Ag 添加剂含量增大至 2.0% 时,添加剂的修复填隙效应减弱,磨粒磨损现象日趋严重,磨损体积逐渐增大(见图 8(e)、(d')),这主要由于随着添加剂含量的增大,一部分添加剂发生了团聚导致纳米颗粒增大,使其在摩擦过程中不能进入接触区,无法有效发挥磨损自修复作用。



注: Avg 表示平均摩擦系数; 黑色虚线框表示摩擦系数后期发生变化的区间; A 表示发生变化的时间节点。
图 8 不同添加剂含量(0%、0.5%、1.5%、2.0%)的 Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂在 12N 载荷下的摩擦系数变化曲线(a~d)、磨损表面三维形貌图(a'~d')、磨痕宽度和深度柱状图(e)

Fig. 8 Variation of friction coefficient(a~d) and 3D morphologies of wear surface(a'~d') and wear width and depth bar graph(e) of composite lubricants with different additive contents (0%, 0.5%, 1.5%, 2.0%) of Cu-BTC/0.1%Ag at the load of 12 N

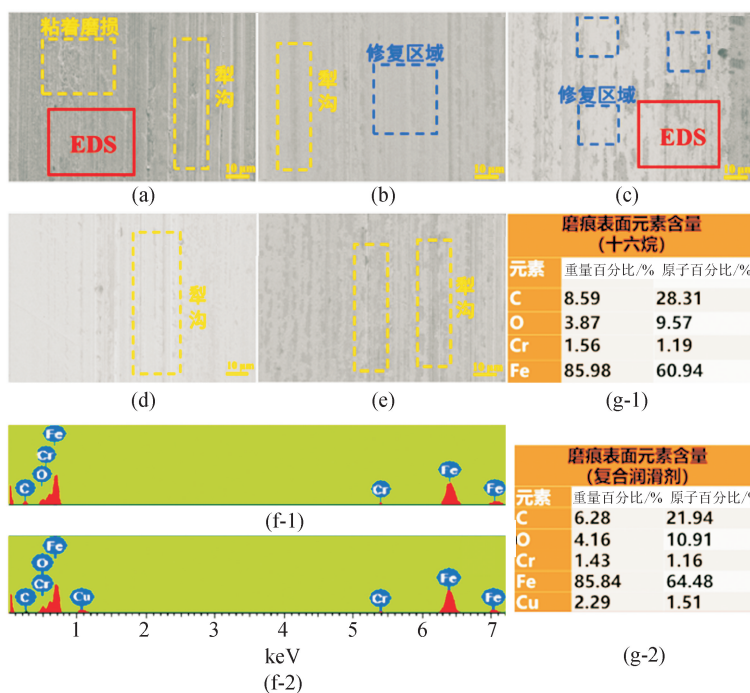


图9 12N 载荷下不同添加剂含量(0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%)的 Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂的磨损表面形貌 SEM 图(a~e)、磨损表面 EDS 分析(f)以及元素含量(g):(f-1,g-1)0% Cu-BTC/0.1%Ag,(f-2,g-2)1.0% Cu-BTC/0.1%Ag
 Fig.9 SEM(a~e) of wear surface morphology of Cu-BTC/0.1%Ag composite lubricant with different additive content (0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%) under 12N load; wear surface EDS analysis (f) and element content (g): (f-1, g-1) 0% Cu-BTC/0.1%Ag,(f-2, g-2) 1.0% Cu-BTC/0.1%Ag

2.6 1.0%Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂减摩自修复机理

通过对上述 1.0%Cu-BTC/0.1%Ag 摩擦实验

结果的讨论与分析,并结合课题组多年来在减摩润滑方面的认识,绘制复合润滑剂减摩和自修复机理示意图,如图 10 所示。

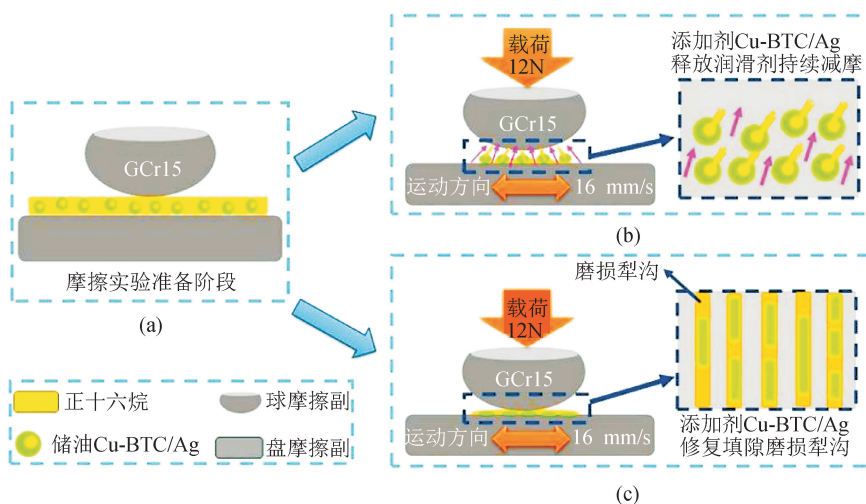


图 10 Cu-BTC/Ag 复合纳米润滑剂的润滑机理图
 Fig.10 Lubrication mechanism of Cu-BTC/Ag composites

图 10(a)中,摩擦接触区表面分布有连续的润滑膜,具有一定的减摩润滑作用。在摩擦过程的磨合阶段(0~100 s),油膜在外界载荷的作用下破裂,导致摩擦系数迅速升高(见图 8(a)),摩擦副接触产生磨损,纯十六烷润滑剂润滑失效。对于含有 1.0%的 Cu-BTC/0.1%Ag 复合润滑剂而言(见图

10(b)),摩擦过程中多孔纳米 Cu-BTC 添加剂(存储十六烷润滑剂)进入摩擦接触区,在摩擦载荷和热的作用下,存储于添加剂多孔结构中的十六烷润滑剂原位释放进入接触区,并及时补充破裂的润滑油膜。因此,在摩擦往复运动过程中,从 Cu-BTC 纳米存储体中释放的十六烷润滑剂有效地润滑了摩擦表面,

显著降低了COF(见图6(b)),具有持续润滑和减摩的效应。随着摩擦实验的进行,添加剂Cu-BTC多孔骨架在摩擦界面压力和摩擦热的作用下挤压变形并粘附于摩擦界面(见图10(c)),不断对磨痕犁沟进行修复和填隙,发挥了较好的自修复功效(见图9(c)和(f-2));而纳米Ag由于添加量太少,导致摩擦过程中只有极少数能够进入摩擦接触区,故可以忽略不计,此处主要起到调控孔径大小、增大储油量的作用。基于上述分析,本文提出了Cu-BTC/0.1%Ag减摩自修复机理,即这种润滑现象归因于:①多孔Cu-BTC添加剂于摩擦界面原位释放润滑剂,保持了润滑油膜的完整性和可持续性;②摩擦副之间多孔Cu-BTC添加剂孔结构挤压变形,在摩擦表面吸附并承受摩擦载荷及修复磨损缺陷,防止摩擦界面进一步磨损破坏。

3 结论

1) 采用溶剂热法成功制备出多孔Cu-BTC/Ag纳米复合润滑添加剂。微观形貌分析结果表明,改变纳米银颗粒的添加量,可以调控多孔Cu-BTC材料的孔径大小。通过比较12N载荷条件下不同纳米银含量添加剂的摩擦学行为,确定了纳米银颗粒的最优添加量为0.1%(减摩作用最优异,最低平均COF为0.148)。

2) 多孔Cu-BTC/Ag纳米复合润滑添加剂的引入,显著增强了纯基础油正十六烷的摩擦学性能。摩擦学性能测试结果表明,12N载荷下,当引入质量分数为1.0%的Cu-BTC/0.1%Ag纳米复合润滑添加剂时,摩擦系数由基础油的0.16降至0.11,降低了约31%,磨痕的宽度和深度分别降低了约35.2%和68%,说明1.0%Cu-BTC/0.1%Ag纳米复合润滑添加剂的减摩效果最好。

3) 1.0%Cu-BTC/0.1%Ag纳米复合润滑添加剂优异的摩擦学性能得益于多孔Cu-BTC添加剂的储油及有效释放功能,且多孔Cu-BTC骨架在摩擦压力和摩擦热的作用下挤压变形,吸附在摩擦表面上进行承压和修复。

参考文献:

[1] XIONG S, LIANG D, WU H, et al. Preparation, characterization, tribological and lubrication performances of Eu doped CaWO_4 nanoparticle as anti-wear additive in water-soluble fluid for steel strip during hot rolling [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 539: 148090.

[2] WANG F F, LIU Z, CHENG Z L. High performance

of MOF-structured lubricating material with nano-and micro-sized morphologies[J]. *Materials Letters*, 2019, 248(1): 222-226.

- [3] ZHANG G, XIE G, SI L, et al. Ultralow friction self-lubricating nanocomposites with mesoporous metal-organic frameworks as smart nanocontainers for lubricants[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(43): 38146-38152.
- [4] WANG F F, LIU Z, CHENG Z L. Ultrasonic-assisted exfoliation for 2D Zn(Bim)(OAc) nanosheets used as an oil-soluble additive in lubricants[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(11): e5950.
- [5] LIU L, WANG K, LIU Y, et al. The relationship between surface structure and super-lubrication performance based on 2D MOFs[J]. *Applied Materials Today*, 2022, 26: 101382.
- [6] WANG L, GONG P, LI W, et al. Mono-dispersed Ag/graphene nanocomposite as lubricant additive to reduce friction and wear [J]. *Tribology International*, 2020, 146: 106228.
- [7] MEN G Y, SU F, CHEN Y. Effective lubricant additive of nano-Ag/MWCNTs nanocomposite produced by supercritical CO_2 synthesis[J]. *Tribology International*, 2018, 118: 180-188.
- [8] HAN Y, PAN L, ZHANG H, et al. Effect of lubricant additives of Cu, Fe and bimetallic CuFe nanoparticles on tribological properties [J]. *Wear*, 2022, 508: 204485.
- [9] MAN W, HUANG Y, GOU H, et al. Synthesis of novel CuO@ graphene nanocomposites for lubrication application via a convenient and economical method[J]. *Wear*, 2022, 498: 204323.
- [10] 韦文厂, 刘峥, 魏润芝, 等. 基于MOFs材料的超疏水复合涂层的制备及其对碳钢的防腐蚀研究[J]. *材料导报*, 2021, 35(20): 20068-20075.
- WEI Wenchang, LIU Zheng, WEI Runzhi, et al. Research on preparation of superhydrophobic composite coating based on MOFs material and its anti-corrosion on carbon steel[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(20): 20068-20075.
- [11] 张皓博. 金属-有机框架材料的化学合成与应用研究[J]. *中国金属通报*, 2021(13): 77-78.
- [12] NIKPOUR S, ANSARI-ASL Z, SEDAGHAT T. Fabrication and characterization of polystyrene/Fe-MOF composite beads for iodine uptake[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 136: 109141.

(下转第566页)

- [17] WANG R. An improved nondominated sorting genetic algorithm for multiobjective problem[J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2016; 1519542-1519549.
- [18] LIN H, ZEADALLY S, CHEN Z, et al. A survey on computation offloading modeling for edge computing [J]. *Journal of Network and Computer Applications*, 2020, 169(1): 102781-102789.
- [19] 李莉. 基于遗传算法的多目标寻优策略的应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
LI Li. Application research on the multi-objectives optimization based on genetic algorithm [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [20] 张宁. 柴油/天然气发动机燃烧过程优化研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2018.
ZHANG Ning. Research on combustion process optimization of diesel/natural gas engine[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2018.
- [21] 沈俊宇. 区域冷链物流配送中心选址及配送路径优化研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
SHEN Junyu. Research on site selection and distribution route optimization of regional cold chain logistics distribution center[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.
- [22] 孙志伟. 电火花加工参数优化的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
SUN Zhiwei. Research on optimization of EDM parameters[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [23] BI J, YUAN H, DUANMU S, et al. Energy-optimized partial computation offloading in mobile-edge computing with genetic simulated-annealing-based particle swarm optimization[J]. *IEEE Internet of Things Journal*, 2020, 8(5): 3774-3785.
- [24] JAIN A, LALWANI S, LALWANI M. A comparative analysis of MOPSO, NSGA-II, SPEA2 and PESA2 for multi-objective optimal power flow[C]//2018 2nd International Conference on Power, Energy and Environment: Towards Smart Technology (ICEPE). IEEE, 2018; 1-6.
- [25] JEET S, BARUA A, BAGAL D K, et al. Comparative investigation of CNC turning of nickel-chromoly steel under different cutting environment with a fabricated portable mist lubricator: a super hybrid taguchi-WASPAS-GA-SA-PSO approach[J]. *Advanced Manufacturing Systems and Innovative Product Design*, 2021; 515-531.

(责任编辑 周 蓓)

(上接第528页)

- [13] RU J, ZHANG R F, LI X Y, et al. Multi-responsive luminescent probes for Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and acetylacetone with Cd-MOF based on tris (3'-F-4'-carboxyphenyl) amine and trans-1, 2-bis (4-pyridyl) ethene[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 307: 122820.
- [14] 孟庆茹, 姜子涛, 李荣, 等. 金属-有机骨架材料作为分离介质在食品生物分析中的应用[J]. *食品科学*, 2017, 38(19): 301-308.
MENG Qingru, JIANG Zitao, LI Rong, et al. Application of metal-organic framework materials as separation medium in the analysis of food and biological samples[J]. *Food Science*, 2017, 38(19): 301-308.
- [15] 苏小燕, 黄诚, 凡长坡, 等. 离子液体微乳液法合成 Co-MOFs 及其在甲苯催化氧化中应用[J]. *化学试剂*, 2020, 42(12): 1403-1408.
SU Xiaoyan, HUANG Cheng, FAN Changpo, et al. Preparation of Co-MOFs by ionic liquid microemulsion and their application in catalytic oxidation of toluene [J]. *Chemical Reagents*, 2020, 42(12): 1403-1408.
- [16] 李剑锋, 朱真才, 彭玉兴, 等. NbSe_2/Ag 纳米复合材料的制备及其作为煤矿机械用润滑油添加剂摩擦学行为的研究[J]. *摩擦学学报*, 2021, 41(2): 230-242.
LI Jianfeng, ZHU Zhencai, PENG Yuxing, et al. Preparation of NbSe_2/Ag nanocomposite and its tribological behavior as lubricant oil additives for mining machinery[J]. *Tribology*, 2021, 41(2): 230-242.
- [17] 费杰, 齐樱, 罗兰. 载银碳微球作为润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. *陕西科技大学学报*, 2019, 37(2): 110-115.
FEI Jie, QI Ying, LUO Lan. Tribological properties of carbon microspheres loaded with silver nanoparticles as lubricant additives[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2019, 37(2): 110-115.
- [18] CAO Y, MA Y, WANG T, et al. Facile fabricating hierarchically porous metal-organic frameworks via a template-free strategy[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(1): 504-510.
- [19] LIANG J Z, PENG W. Melt viscosity of PP and FEP/PP blends at low shear rates[J]. *Polymer Testing*, 2009, 28(4): 386-391.

(责任编辑 周 蓓)