

石墨烯薄膜对 GCr₁₅ 轴承钢表面导热特性的影响

张丽秀^{1,2,3}, 腾达³, 吴玉厚^{2,3}, 王丽艳³

(1. 沈阳建筑大学分析与检测技术研究中心, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学高档石材数控加工装备与技术国家地方联合工程实验室, 辽宁 沈阳 110168; 3. 沈阳建筑大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究石墨烯附着 GCr₁₅ 轴承钢热导率, 并探究石墨烯附着层对 GCr₁₅ 轴承钢表面热传导的影响。方法 应用分子动力学模拟和热导率实验两种方法分别测试 298 K、356 K、414 K、473 K、532 K 温度下附着试件的热导率。摩擦实验中, 调整石墨烯附着面积并且观察测点温度以及摩擦系数, 测定石墨烯附着层对试件表面热传导的影响规律。结果 温度在 298 ~ 532 K 内, 附着试件热导率最高提升 1 W/(m·K), 最低提升 0.5 W/(m·K)。石墨烯附着层使试件在附着层垂直方向的热导率降低了 2 W/(m·K), 使试件表面温度降低 4 °C。同时, 石墨烯附着层可加快试件表面的热传导, 且此特点基本不受温度影响。结论 石墨烯膜加速热量传递, 改善磨痕区域温度分布。石墨烯薄膜随着摩擦运动向磨痕边缘滑移直至脱落, 此时摩擦加剧。

关键词 GCr₁₅ 轴承钢; 石墨烯; 导热系数; 分子动力学; 热扩散系数

中图分类号 O482.2+2

文献标志码 A

Effect of Graphene Film on the Thermal Conductivity of GCr₁₅ Bearing Steel Surface

ZHANG Lixiu^{1,2,3}, TENG Da³, WU Yuhou^{2,3}, WANG Liyan³

(1. Shenyang Jianzhu University Analysis and Testing Technology Research Center, Shenyang, China, 110168; 2. Shenyang Jianzhu University National High-end Stone CNC Processing Equipment and Technology National and Local Joint Engineering Laboratory, Shenyang, China, 110168; 3. School of Mechanical, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: Study the thermal conductivity of graphene attached GCr15 bearing steel (attached sample), and explore the effect of graphene adhesion layer on the thermal conductivity of GCr15 bearing steel (sample) surface. Two methods of molecular dynamics simulation and thermal conductivity experiment were applied to 298 K, 356 K, 414 K, 473 K, 532 K temperature of the

收稿日期: 2019-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51675353)

作者简介: 张丽秀(1970—), 女, 教授, 博士研究生导师, 主要从事数控机床电主轴关键技术及摩擦磨损方面研究。

attached sample to conduct thermal conductivity study. In the friction experiment, adjust the graphene adhesion area and observe the measuring point temperature and friction coefficient to study the effect of the graphene adhesion layer on the sample surface thermal conductivity. Temperature Within 298 ~ 532 K, the thermal conductivity of the attached sample is increased by a maximum of $1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ and the lowest by $0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. The graphene adhesion layer reduces the thermal conductivity of the sample in the vertical direction of the graphene adhesion layer $2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. The graphene adhesion layer reduces the sample surface temperature by $4 \text{ }^\circ\text{C}$. The graphene adhesion layer accelerates the heat conduction on the surface of the sample, and is weakly affected by temperature. The adhesion of graphene to the friction pair can reduce the heat deposition at the friction place, and reduce the temperature and temperature rise rate of the wear scar. The graphene adhesive layer slides towards the edge of the wear mark with friction motion until it falls off, at which time the friction intensifies.

Key words: GCr₁₅ bearing steel; graphene; thermal conductivity; molecular dynamics; thermal diffusion coefficient

旋转机械摩擦生热直接影响机械的运转精度并降低寿命。在润滑液中加入纳米颗粒能够进入摩擦副形成润滑层,使两摩擦表面不直接接触,并有效改善摩擦区的热学性能、摩擦学性能、抗磨特性及极压特性^[1-6]。石墨烯除良好的润滑性能外,其优异的导热性能也不容忽视。石墨烯纳米片层结构超低的界面热阻使其能够提高材料的散热性能,单层石墨烯热导率可达到 $5\ 300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。将石墨烯作为填料制备导热散热涂层,涂层热导率可显著提高,从而有效降低基体温度,增加基体散热^[7]。石墨烯界面通过 Mo 和 C 原子之间的强共价键连接,可以改善二维 MoS₂ 面内热导。同时,石墨烯的沉积层可以显著提高铜膜的导热性^[8]。关于石墨烯在轴承润滑应用近年来开始增多,对于石墨烯薄膜在轴承中的导热作用还较少涉及。笔者以分子动力学模拟和实验两种方法,研究不同温度下附着试件的热导率,并探究石墨烯对试件表面热传导的影响。

1 分子动力学模拟

1.1 计算模型

以现有 Materials Studio 软件构建计算晶胞(见图1)。设置石墨烯声子平均自由程为 $1.511 \sim 0.906 \text{ nm}$ ^[9],石墨烯模型如图1(a)

所示。图1(b)为试件模型,OA为10 nm,OB为4 nm,OC为3 nm。图1(c)为附着试件模型, O'A'为10 nm, O'B'为4 nm、O'C'为4 nm。

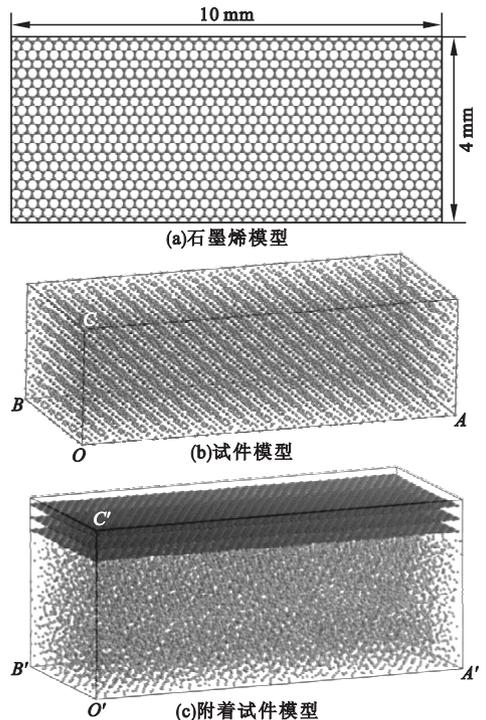


图1 分子动力学模型

Fig. 1 Molecular Dynamic model

1.2 热导率计算原理

以非平衡态(NEMD)方法^[10]计算初始热导率。在物理场耦合下,形成高温区、低温区和热量交换区。选择适量热交换区层数控

制温度梯度。图2为温度梯度划分。

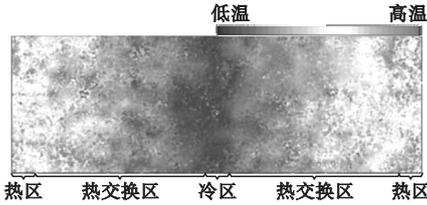


图2 温度梯度划分

Fig. 2 Temperature gradient division

热导率由傅里叶定律计算:

$$J_T = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

式中: J_T 为热流密度, GW/m^2 ; $\frac{dT}{dx}$ 为温度梯度, GK/m ; κ 为热导率, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

热流密度为模拟过程中的热通量。

$$J_T = \frac{Q}{St} \quad (2)$$

式中: Q 为粒子交换总动能, J ; S 为热流方向的截面面积, m^2 ; t 为时间, s 。

模型共 20 层, 各层温度为^[11]

$$T = \frac{2E_k}{3NK_b} \quad (3)$$

式中: E_k 为该层原子的平均动能, J ; N 为层内原子总数; K_b 为 Boltzmann 常数。

温度梯度为

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_{i+1} - T_i}{x_{i+1} - x_i} \quad (4)$$

式中: T_{i+1} 为第 $i+1$ 层的温度; T_i 为第 i 层的温度; x_{i+1} 为第 $i+1$ 层的位置坐标; x_i 为第 i 层的位置坐标。

1.3 分子动力学模拟方法及过程

热导率计算过程如图3所示。

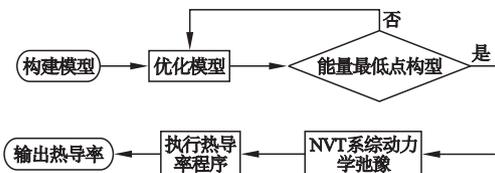


图3 计算过程

Fig. 3 Computing process

应用 Materials Studio 模拟软件 Forcite 模块, 选择最速下降法及共轭梯度法优化模

型, 获得能量最低时原子位置坐标^[12], 在 NVT 系综^[13] 下做动力学弛豫后, 执行热导率计算。

1.4 分子动力学结果及分析

图4为模型沿 OA 的温度分布。模型低温区与高温区之间温度分布为线性, 因此应用 Fourier 定律计算热导率可行^[14]。

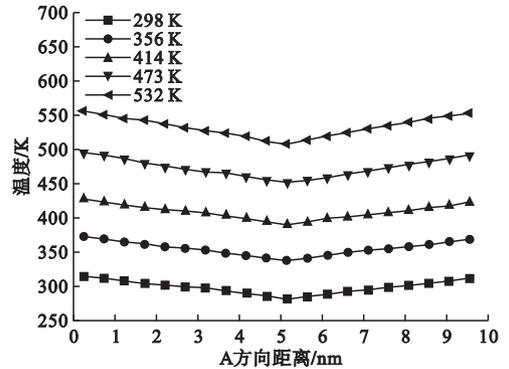


图4 模型沿 OA 的温度分布

Fig. 4 Model temperature distribution along OA

图5为石墨烯薄膜对样品的热导率影响曲线。从图中可知, 石墨烯对热导率提升效果不受温度影响。

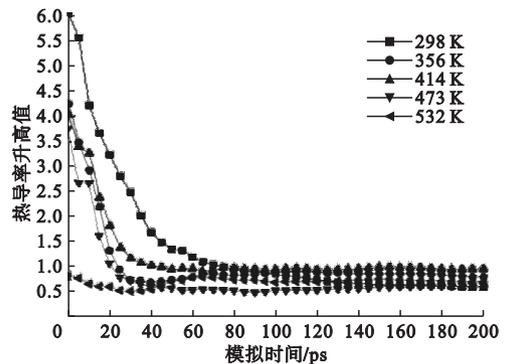


图5 石墨烯薄膜对试件热导率影响

Fig. 5 Effect of graphene film on thermal conductivity of sample

2 实验

2.1 实验仪器及材料

图6为扫描电子显微镜下的石墨烯 SEM。导热系数实验样件材料为 GCr₁₅ 轴承钢, 直径为 12.5 mm、厚度为 5 mm。图7为摩擦试件。利用激光导热仪分别测试图7中未

附着石墨烯和附着石墨烯试件热扩散系数。

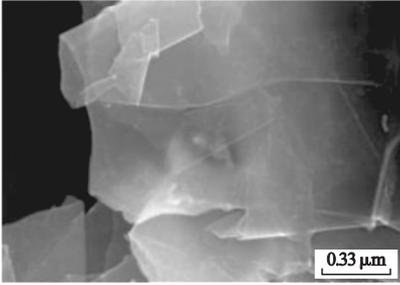


图6 石墨烯 SEM

Fig. 6 The graphene SEM

实验试件为直径 50 mm,厚度为 5 mm 的 GCr₁₅ 轴承钢圆盘,直径为 9.5 mm 的 Si₃N₄ 陶

瓷球。图 8 为制备试件。摩擦实验在 Rtec 多功能摩擦磨损试验机上完成,同时采用 FLIRA615 红外热像仪检测试件温升。图 9 为薄膜拉曼光谱。

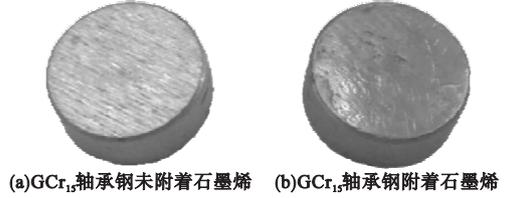


图7 摩擦试件

Fig. 7 Friction test

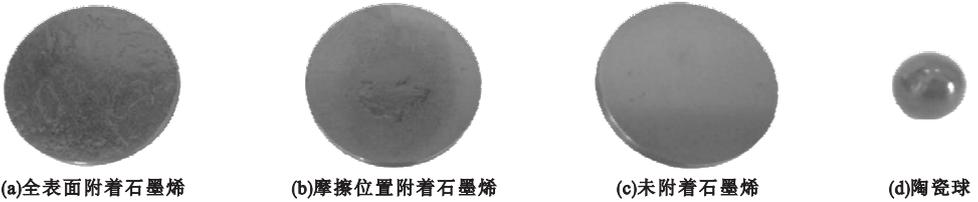


图8 制备试件

Fig. 8 Preparation test

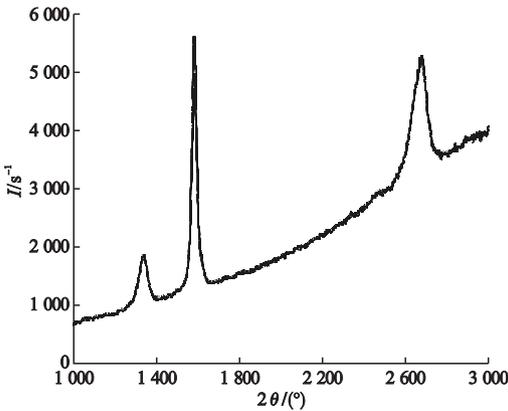


图9 薄膜拉曼光谱

Fig. 9 Thin-film Raman Spectra

2.2 实验方案

2.2.1 热扩散实验

热扩散测试实验原理如图 10 所示。热扩散系数测试仪器为 LFA467 耐驰激光导热仪,导热率 κ 与扩散系数关系为

$$\alpha = \frac{\kappa}{C\rho} \tag{5}$$

式中: C 为比热容, $J/(g \cdot K)$; ρ 为密度, g/cm^3 ; α 为热扩散系数, m^2/s 。

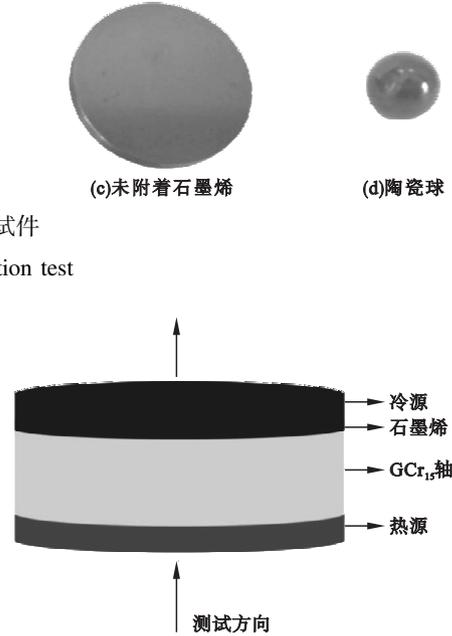


图10 热扩散测试示意图

Fig. 10 Thermal diffusion test schematic

2.2.2 摩擦实验

摩擦实验时,设置转速为 1 500 r/min,载荷为 80 N。分别将图 8 中 3 种圆盘与陶瓷球形成摩擦副,记录磨痕处及距磨痕 15 mm 处试件温升数据。

2.3 实验结果

2.3.1 热扩散实验结果

图 11 为石墨烯垂直方向热扩散系数。试件的热扩散系数随温度升高逐渐降低,且附着石墨烯后,试件热扩散系数提高,表明石墨烯附着层提高了试件的热扩散性能。

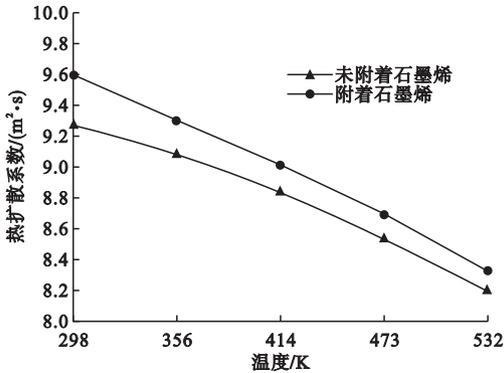


图 11 石墨烯垂直方向热扩散系数

Fig. 11 Thermal diffusion coefficient of graphene vertically

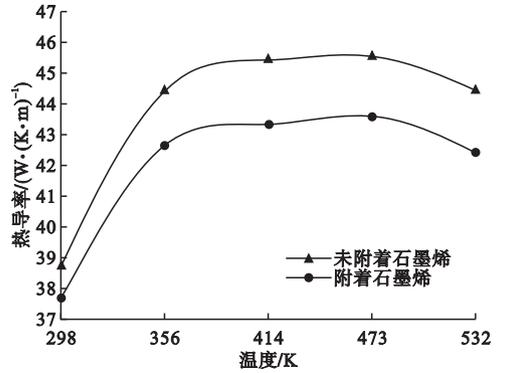


图 12 石墨烯垂直方向热导率

Fig. 12 Thermal conductivity of graphene

2.3.2 摩擦实验结果

图 12 为石墨烯垂直方向热导率。从图中可以看出,基体附着石墨烯后可以降低沿垂直方向的热导率,这有助于减少热量向基体内部的传导。

将图 8 中 GCr₁₅ 轴承钢试件与 Si₃N₄ 陶瓷球组成摩擦副进行摩擦实验。图 13 为摩擦 5 min 时的温度场。对比图 13 可知,磨痕处附着石墨烯时,石墨烯可以减少摩擦生热,

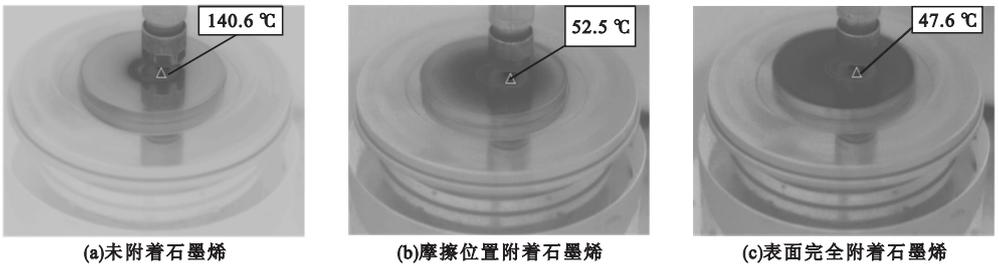


图 13 摩擦 5 min 时的温度场

Fig. 13 Temperature field at friction time of 5 min

且对比图 13(b) 与图 13(c) 可知,试件表面完全附着石墨烯时,石墨烯的导热特性降低了磨痕处热量沉积。

图 14 为图 8 中 3 种试件摩擦实验的温度,其中图 14(a) 为磨痕处温度,图 14(b) 为距离磨痕 15 mm 处温度。

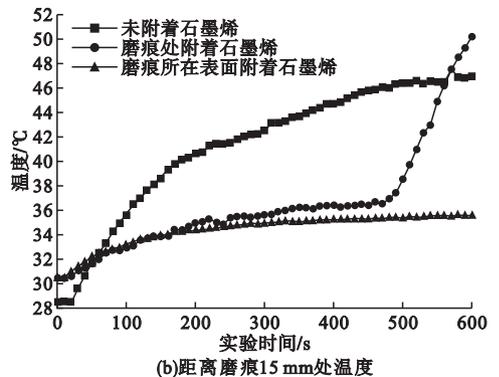
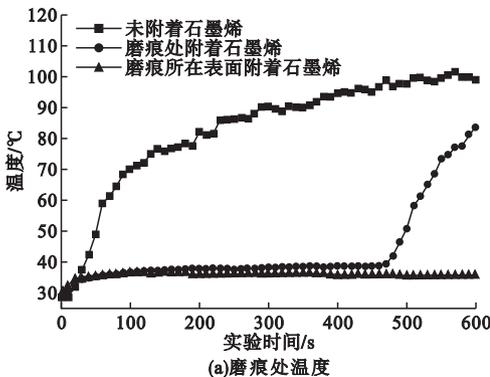


图 14 摩擦实验的温度

Fig. 14 Temperature of friction test

从图 14(a) 可以看出,石墨烯附着层可

明显降低磨痕位置温度,且加快了温度场的

平衡时间。由图 14(b)可知,当摩擦时间在 0~100 s 时,石墨烯附着层对温度影响小。当摩擦时间大于 100 s 时石墨烯附着层对温度的影响显著,但在 480 s 时,因石墨烯附着层失效而使温度突然升高。

3 实验结果分析

为分析石墨烯附着层对摩擦副温度场的影响,需要从石墨烯附着层的散热、导热能力及润滑能力等多角度分析。分析石墨烯附着层对摩擦副比热容的影响。图 15 为根据式(4)计算出的附着石墨烯前后试件的比热容。从图中可以看出,石墨烯附着层降低了试件的比热容,相同热量条件下,附着石墨烯层的试件表面温度不易升高。

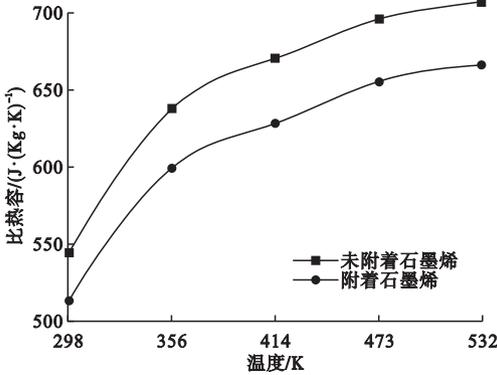


图 15 试件的比热容

Fig. 15 Specific heat capacity of the specimen

取转速 100 r/min、载荷 80 N 条件下实验数据,分析石墨烯附着层对散热方向影响。图 16 为测点分布示意图。图中测点 1 处无石墨烯附着层,测点 2 为摩擦点,测点 3 为附着层边缘,测点 4 为测点 2 与测点 3 间中点。

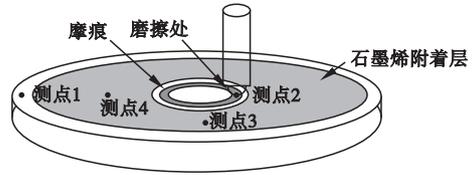


图 16 测点分布示意图

Fig. 16 Schematic of verification friction experiment

石墨烯对摩擦副表面的润滑效果,导致摩擦生热量减少。图 17 为摩擦实验测得摩擦副摩擦系数。从图中可以看出,石墨烯附着层可以大大降低摩擦表面的摩擦系数。但在摩擦中期至后期,因石墨烯附着层的失效脱落,摩擦系数增加。这也是此阶段温度升高的主要原因。

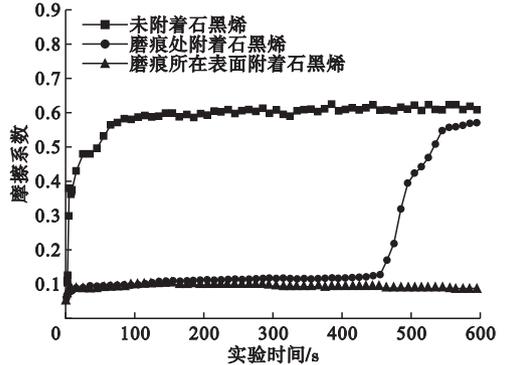


图 17 摩擦副摩擦系数

Fig. 17 Coefficient of friction of friction test

图 18 为测点 1、3、4 相对于测点 2 温差。从图中可以看出,在 0~6 min 的摩擦初期,各测点相对于测点 2 的温差逐渐上升,但此阶段有石墨烯附着层时,各测点相对于测点 2 的温差更大,说明因石墨烯的导热性能,使得热量加速沿着水平方向传导^[15-16]。在 6~20 min 的摩擦阶段,各测点相对于测点 2 的

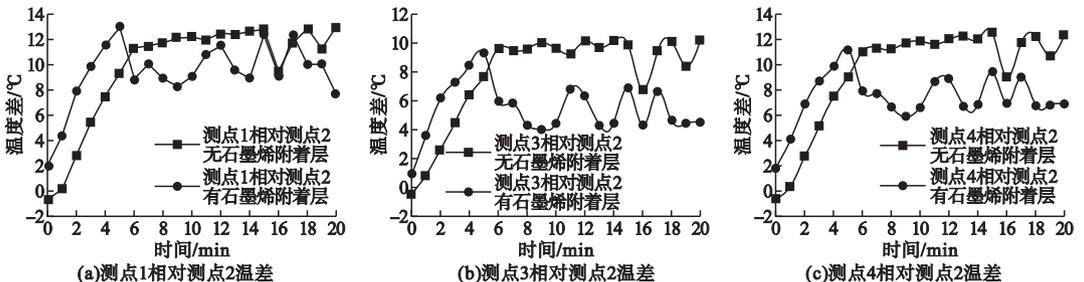


图 18 测点 1、3、4 相对于测点 2 温差

Fig. 18 Temperature difference between test point 1, 3 and 4 relative to test point 2

温差基本保持不变,且无石墨烯附着层的温差更大。这是由于在此阶段,温度场达到热平衡状态,无石墨烯附着层的热量散失缓慢。

4 结 论

(1)温度对石墨烯附着层热导率影响微弱。若提高石墨烯附着层对摩擦副的降温作用,需保证附着层连续性及其附着面积。

(2)石墨烯附着层沿着摩擦副表面水平方向的热传导能力大于垂直方向,这有助于热量从摩擦处向周围扩散,减少热量在摩擦处沉积,可利用润滑油将热量带走。

参考文献

[1] 蒲吉斌,王立平,薛群基. 石墨烯摩擦学及石墨烯基复合润滑材料的研究进展[J]. 摩擦学报,2014,34(1):93-112.
(PU Jibin, WANG Liping, XUE Qunji. Research progress of graphene tribology and graphene-based composite lubricating materials [J]. Tribology, 2014, 34(1): 93-112.)

[2] OTA J, HAIT S K, SASTRY M I S, et al. Graphene dispersion in Hydrocarbon Medium and Its Application in Lubricant Technology [J]. RSC advances, 2015, 5(66): 53326-53332.

[3] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902-907.

[4] ESWARAIHS V, SANKARANARAYANAN V, RAMAPRABHU S. Graphene-based engine oil nanofluids for tribological applications [J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(11): 4221-4227.

[5] 乔玉林,崔庆生,臧艳,等. 石墨烯润滑油添加剂的减摩抗磨性能[J]. 装甲兵工程学院学报,2014,28(6):97-100.
(QIAO Yulin, CUI Qingsheng, ZANG Yan, et al. Antifriction and antiwear properties of graphene oil lubrication additives [J]. Journal of academy of armored force engineering, 2014, 28(6): 97-100.)

[6] ZHANG L X, ZHANG X Y, WU Y H, et al. Study on the effects of graphene oxide for tribological properties and cooling in lubricating oil [J]. Materials research express, 2018, 5: 126509.

[7] 梁天元,王朝生,江振林. 聚硅氧烷/石墨烯导热散热涂层的制备及表征[J]. 涂料工业, 2017, 47(10): 7-11.
(LIANG Tianyuan, WANG Chaosheng, JIANG Zhenlin. Preparation and characterization of polysiloxane/graphene heat-conducting heat-dissipating coating [J]. Paint & coatings industry, 2017, 47(10): 7-11.)

[8] PHAM T T, HUYNH T H, DO Q H, et al. Stack of graphene/copper foils/graphene by low-

Pressure chemical vapor deposition as a thermal interface material [J]. Journal of electronic materials, 2018, 47(12): 7476-7483.

[9] 叶振强,曹炳阳,过增元. 石墨烯的声子热学性质研究[J]. 物理学报,2014,63(15):303-309.
(YE Zhenqiang, CAO Bingyang, GUO Zengyuan. Study on the phonon thermal properties of graphene [J]. Acta physica sinica, 2014, 63(15): 303-309.)

[10] 郑伯昱,董慧龙,陈非凡. 基于量子修正的石墨烯纳米带热导率分子动力学表征方法[J]. 物理学报,2014,63(7):278-284.
(ZHENG Boyu, DONG Huilong, CHEN Feifan. Thermodynamic molecular characterization method of graphene nanoribbon based on quantum correction [J]. Journal of physics, 2014, 63(7): 278-284.)

[11] 惠治鑫,贺鹏飞,戴瑛,等. 硅功能化石墨烯热导率的分子动力学模拟[J]. 物理学报,2014, 63(7):192-198.
(HUI Zhixin, HE Pengfei, DAI Ying, et al. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon functionalized graphene [J]. Journal of physics, 2014, 63(7): 192-198.)

[12] 杨晓东,贺鹏飞,吴艾辉,等. 石墨烯纳米压痕实验的分子动力学模拟[J]. 中国科学(物理学 力学 天文学),2010,40(3):353-360.
(YANG Xiaodong, HE Pengfei, WU Aihui, et al. Molecular dynamics simulation of graphene nanoindentation experiments [J]. Scientia sinica physica, mechanica & astronomica, 2010, 40(3): 353-360.)

[13] 王鑫,鲁丹,申胜平. Ni/Al层合结构热传导性能的非平衡分子动力学研究[J]. 中国科学(物理学 力学 天文学),2014,44(5):506-513.
(WANG Xin, LU Dan, SHEN Shengpin. Non-equilibrium molecular dynamics study on thermal conductivity of Ni/Al laminated structures [J]. Scientia sinica physica, mechanica & astronomica, 2014, 44(5): 506-513.)

[14] 魏志勇,毕可东,陈云飞. 石墨烯纳米带热导率的分子动力学模拟[J]. 东南大学学报(自然科学版),2010,40(2):306-310.
(WEI Zhiyong, BI Kedong, CHEN Yunfei. Molecular dynamics simulation of the thermal conductivity of graphene nanoribbons [J]. Journal of southeast university (natural science edition), 2010, 40(2): 306-310.)

[15] 宋娜,崔思奇,焦德金,等. 不同填料复配对尼龙6/石墨烯复合材料导热性能的影响[J]. 材料工程,2018,46(3):28-33.
(SONG Na, CUI Siqi, JIAO Dejin, et al. Effect of different fillers on the thermal conductivity of nylon 6/graphene composites [J]. Journal of materials engineering, 2018, 46(3): 28-33.)

[16] 邢玉雷,徐克,刘艳辉,等. 石墨烯高导热机理及其强化传热研究进展[J]. 化学工程师, 2015, 29(5): 54-60.
(XING Yulei, XU Ke, LIU Yanhui, et al. Research progress on high thermal conductivity of graphene and its enhanced heat transfer [J]. Chemical engineer, 2015, 29(5): 54-60.)

(责任编辑:徐玉梅 英文审校:唐玉兰)