DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.06.002

镓基液态金属用作润滑剂的研究现状

于　源[1,2,3],乔竹辉[1,2,3],徐铁伟[4],张晓帆[1],李彤阳[1],王鲁杰[1],刘维民[1,2]

(1.中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室,甘肃 兰州 730000; 2. 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室,山东 烟台 264006;3. 烟台中科先进材料与绿色化工产业技术研究院,山东 烟台 264006;4. 青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266000)

摘　要:镓基液态金属具有无毒、低熔点、低饱和蒸气压、流动性好、热稳定性好,高导热性和导电性等优势,是核工业、航空航天工业、医疗器械领域的某些极端摩擦条件下的理想液态冷却剂和润滑剂。围绕镓基液态金属的润滑性能,综述了镓基液态金属的物理化学性能(润湿性、表面张力、熔点、导热系数)和制备方式,介绍了镓基液态金属的润滑性能特征和相关应用,总结了镓基液态金属润滑性能的影响因素和优化方式。展望了对镓基液态金属作为润滑剂的未来发展趋势。

关键词:镓基液态金属;润滑;影响因素;优化方式

中图分类号: TG146.4+31　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)06-0401-09

Research Progress of Gallium-based Liquid Metals as Lubricant

YU Yuan[1,2,3], QIAO Zhuhui[1,2,3], XU Tiewei[4], ZHANG Xiaofan[1], LI Tongyang[1], WANG Lujie[1], LIU Weimin[1,2]

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Shangdong Laboratory of Yantai Advanced Materials and Green Manufacture, Yantai 264006, China; 3. Yantai Zhongke Research Institute of Advanced Materials and Green Chemical Engineering, Yantai 264006, China; 4. School of Mechanical & Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266000, China)

Abstract: Gallium-based liquid metal has the advantages of non-toxic, low melting point, low saturated vapor pressure, good fluidity, good thermal stability, high thermal conductivity and electrical conductivity, etc. It is an ideal liquid coolant and lubricant in some extreme friction conditions in the nuclear industry, aerospace industry and medical equipment field. Based on the lubrication performance of gallium-based liquid metal, the physical and chemical properties (wettability, surface tension, melting point, thermal conductivity) and preparation methods of gallium-based liquid metal were reviewed. The lubrication characteristics and related applications of gallium-based liquid metal were introduced. The influencing factors and optimization methods of gallium-based liquid metal lubrication performance were summarized. Finally, the future development trend of gallium-based liquid metal as lubricant is prospected.

Key words: gallium-based liquid metal; lubrication; influence factors; optimization

镓及其合金等室温液态金属,不仅具有金属元素的特性, 而且可以通过改变尺寸来调控熔点,近年来得到了研究工作者的关注。由于其独特的物理化学特性, 镓基液态金属在柔性电子和 3D 打印[1]、微流控[2]、电磁屏蔽[3]、热控制过程[4]、燃料电池[5]、生物医学[6]、化学催化[7]等领域获得了广泛的应用。清华大学和中国科学院理化技术研究所的刘静教授团队,认为镓基液态金属在芯片冷却、印刷电子、生物材料和软机器等领域具有结构性能优势和重要应用前景,并在相关领域获得了一系列颠覆性、国际领先的成果[8-10]。

从摩擦学角度分析,镓基液态金属具有无毒、低熔点、低饱和蒸气压、流动性好、热稳定,高导热性和导电性等优势,是核工业、航空航天工业、医疗器械的某些极端摩擦条件下的理想液态冷却剂和润滑剂[11-13]。自 20 世纪 60 年代开始,国外研究人员采用镓基液态金属做核动力磁流体动压轴承系统、CT 球

收稿日期:2022-04-25

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFB2000100);山东省基础研究重大项目(ZR2020ZD29);山东省杰出青年项目(ZR2021JQ20);中国科学院青年创新促进会(2021423);甘肃省青年科技基金计划(20JR10RA056);山东省自然科学基金项目(ZR2021ME168)

作者简介:于　源(1987—),博士,副研究员.主要从事抗磨、润滑材料研究工作.电话:18392659672,
Email: yuyuan@licp.cas.cn

通讯作者:乔竹辉(1981—),博士,研究员.主要从事抗磨、润滑材料研究工作.电话:18561486589,
Email: zhqiao@licp.cas.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

管、高电流密度电刷等环境的润滑剂[14-15]。尤其是对于CT球管旋转阳极，润滑剂必须同时满足不能污染真空管、能够承受高温和导电、能够传输热量，镓基液态金属具有优异的导电、导热、流动性和无毒特征，是CT球管旋转阳极的理想润滑剂选择[16]。荷兰飞利浦医疗机构制备的IMRC CT球管的核心技术之一，是以镓基液态金属为润滑剂的螺旋槽阳极轴承，该技术在欧洲和美国比较成熟[17-18]。目前，我国对镓基液态金属的润滑性能研究较少，研制镓基液态金属的润滑性能不足，限制了相关领域的发展。

本文围绕镓基液态金属的润滑性能，从镓基液态金属的物理化学性能和制备方式、润滑性能特征、润滑性能的影响因素和优化方式3个方面进行总结分析，并对镓基液态金属作为润滑剂的未来发展进行展望。

1 镓基液态金属的物化性能和制备方法

1.1 镓基液态金属的物化性能

润湿性是评价润滑介质润滑性能的关键参数，表面张力对润湿性、低摩擦滚动等具有主导作用。镓基液态金属的表面张力较大，如Galinstan镓铟锡三元合金的表面张力在587~605 mN/m，镓基液态金属与大部分材料的润湿性较差。影响镓基液态金属表面张力的因素包括：①尺寸效应：当液态金属液滴的尺寸减小到纳米级时，纳米级液态金属的表面张力会随着尺寸的减小而降低；②压力：压力对表面张力的影响复杂，一方面，根据吉布斯界面模型，压力会增大表面张力，另一方面，气体在镓基液态金属中的溶解或吸附，会降低表面张力[19]；③温度：随着温度的升高，原子热运动的加剧导致动能增加和原子间力减小，表面的相密度差会减小，液态金属的表面张力降低[20]；④合金化：与纯Ga相比，将Ga与In、Sn合金化会降低表面张力，纯镓的表面张力约为680~724 mN/m[21]，Ga-In共晶的表面张力约为624 mN/m[22]，Galinstan共晶的表面张力约为587~605 mN/m；另外，在Ga-Sn-Zn镓基液态金属中添加Bi、Pb，证明能有效降低表面张力[23]；⑤氧化：氧化镓的表面张力约为350~365 mN/m[24]，氧化能够有效降低镓基液态金属的表面张力，随着液态金属中氧化物含量的增加，液态金属在纸张、硅胶板、橡胶板等不同基材上的润湿性逐渐提高，但是在高湿度和长时间储存期间，生成的Ga(O)OH具有与氧化镓不同的性质，表面张力可能会因水解而改变；⑥界面反应产物：通过调控液态金属的成分和基体的成分，能够改善界面反应产物，从而影响润湿性能。如钢在液态金属表面反应形成$FeGa_3$，$FeGa_3$与Ga原子形成强烈的金属键相互作用，提高润湿性；在去除钢表面氧化的酸性环境中，Ga在钢基体表面的静态接触角为112.5°，而在$FeGa_3$表面的静态接触角为32.6°；随着镓基液态金属中镓含量增大，润湿性能提高[25]；⑦表面镀层：不锈钢表面镀金(Au)后，镓基液态金属表现出了优异的润湿性，一方面，Ga-In与金的吸附能为-2.42 eV，明显低于与Fe(-0.37 eV)和Al_2O_3(-0.40 eV)的吸附能，强相互作用能够促进润湿，另一方面，液态金属和Au基材之间潜在的界面反应也可能有助于改善润湿行为[26]；⑧外加电场和电化学润湿。如表面氧化物作为金属的优良表面活性剂可以被去除或沉积，使用适度的电压，能将镓基液态金属的界面张力从500 mJ/m^{2}快速和可逆地调整到接近零[27]。镓基液态金属可以通过电化学激活的反应润湿来轻松涂覆多孔铜，通过施加直流电压，一方面促进了$CuGa_2$的形成，加速了反应润湿，液态金属在$CuGa_2$@Cu上的润湿性能明显优于在Cu基体上的润湿性能；另一方面，阴极与铜基板相连，导致了氧化铜层的还原，液态金属迅速扩散，反应润湿和氧化铜层还原降低了液态金属与铜基体之间的界面张力，加速了镓基液态金属的润湿和扩散[28-29]。

熔点是影响镓基液态金属有效润滑服役温度的重要参数。调控镓基液态金属熔点的方式主要包括①调控合金成分：低熔点合金元素可以与镓元素形成不同比例混溶的合金，改变这些合金的比例可以分别获得共晶、亚共晶和过共晶组织，从而调控镓基液态金属的熔点[30]；②压力：整体上说镓基液态金属的熔点随着压力的增大而增大，但压力与熔点不是线性关系，而是在1 170.0 GPa和3 000.0 GPa处存在两个拐点，这是因为镓在不同压力下表现出不同的晶体结构，3个压力区间(两个拐点分隔形成)范围内凝固分别倾向于形成α-Ga、Ga II和Ga III，其中在α-Ga晶体中，镓原子成对键合，与其他原子的相互作用较弱，造成低熔点[31-32]；③颗粒尺寸：颗粒尺寸越小，镓基液态金属的熔点越低。

导热系数是镓基液态金属润滑性能的一个重要指标。镓在常温常压下导热系数约为29.4 W/(m·℃)，远高于水的导热系数(0.59 W/(m·℃))。β-Ga_2O_3沿[010]方向最高导热系数为27.0±2.0 W/(m·K)，而沿[100]方向的最低导热系数为10.9±1.0 W/(m·K)[33]；氧化处理后，氧化镓的加入使其热导率明显降低，室温下热导率能降至13.07 W/(m·℃)左右[10]。与In和Sn合金化，能够降低镓基液态金属的导热系数，如

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Ga-In 共晶的热导率降低到 26 W/ (m·K) 左右[34], Galinstan 共晶为 22.0~25.0 W/(m·K)[19]。添加导热颗粒可以显著提高镓基液态金属的导热性，如在 Galinstan 共晶中添加 Cu(导热率约 401 W/(m·K))、Ag (导热率约 430 W/(m·K))后,虽然 Cu、Ag 能与镓基液态金属发生合金化，如 Ag 形成 Ag_2Ga、Ag-In合金，液态金属导热率仍可以提高到 46 和 50 W/(m·K)[28,35];在 Galinstan 共晶中添加 40%W (导热率约 173 W/(m·K))后,W 与镓基液态金属具有高化学稳定性、不与镓合金化,液态金属的导热率可以提高 57 W/(m·K)[36]。值得注意的是,添加导热颗粒可能降低镓基液态金属的流变特性,必须依据实际应用需求对导热颗粒的添加量进行控制。

1.2　镓基液态金属的制备方法

对于镓基液态金属，一般采用熔炼方法制备。将液态金属混合物加热至 140~200 ℃,冷却得到镓基液态金属，可以采用锥形瓶在油浴锅中进行加热,加热过程中进行电磁或机械搅拌。为避免氧化,制备过程在惰性气体保护下进行;为了提高镓基液态金属的均匀性,将制备的镓基液态金属进行超声处理;为了去除制备过程中的氧化物,将制备的镓基液态金属加入氢氧化钠等碱溶液中，进行搅拌,分离液态金属混合物,得到去除氧化物的镓基液态金属。除此之外,可以采用感应熔炼方法制备镓基低熔点合金，对于 $GaIn_xSn_yCd_zM_t$ (M 选自 Pd 和/或 Zn),将原料中 Cd 和 Zn 放在最下面,将原料 Ga、In、Sn、Pd 放在最上面,高频感应炉抽真空,然后反充氩气,熔炼制备混合均匀的低熔点合金[37]。

对于镓基液态金属的合金化,主要方法包括熔炼法、热处理法、手动研磨法和球磨法。熔炼法,将金属(如 Bi 等低熔点合金)与镓基液态金属,置于锥形瓶中,在油浴锅中高温电磁搅拌,冷却得到改性镓基液态金属[38]。热处理法,在无氧环境下将金属(如,铝等熔点较高的金属)加入到盛有液态金属的坩埚中，搅拌均匀后将坩埚置于真空炉中,在 300~500 ℃进行热处理,然后冷却[39]。手动研磨法,通过将金属粉末添加到新鲜的液态金属中并在手套箱中手动研磨来制造金属掺杂的镓基液态金属,这种方法难以控制氧含量,且人工操作时间长[40]。球磨法,在氩气流通环境下,将金属粉末(如,铝粉或银粉)加入到盛有液态金属的球磨罐中,封闭、冲入高纯氩气进行球磨[41]。

在镓基液态金属中添加微小润滑相，采用超声、搅拌、研磨法和液态金属吞噬法。其中超声法是将纳米银线加入镓基液态金属中,利用超声分散混合均匀,得到含有纳米银线的镓基液态金属[42]。搅拌法是将 h-BN 纳米片放到镓基液态金属中，在空气环境下使用研杵研磨，将 h-BN 纳米片混合到镓基液态金属中；研磨法是将氮化硼和二硫化钨粉末加到镓基液态金属中,先电磁搅拌,然后采用研钵研磨[43]。在超声、搅拌和研磨过程中,液态金属与各种材料的润湿性和相容性会因氧化而得到改善；预先在微小润滑相粒子上涂上二氧化硅，可以保护粒子的核心不被氧化和腐蚀,并提高分散稳定性[44]。液态金属内化法,将微纳米颗粒(铜、铟、锡、锌、银实心颗粒,或者上述合金包覆的颗粒)和镓基液态金属加入酸性、碱性或导电溶液中,搅拌并加入辅助金属(铝、镁等),施加 1.8~3.0 V 电压,其中正极置于导电溶液中,负极与镓基液态金属接触,以使微纳米颗粒掺杂到液态金属中,然后去除溶液[45]。如通过在铜颗粒床上滚动，使镓基液态金属液滴而涂有微米和纳米颗粒，然后将液滴浸没在 HCl 溶液中一段时间后,表面的铜颗粒会被镓基液态金属液滴吞噬，并伴有气泡产生。对于 NaCl 溶液,在 2 V 或更高的阴极极化电压的帮助下，也可以观察到类似的颗粒吞噬内化行为;对于 NaOH 溶液,通过将铝和镁等金属置于碱性溶液中,能够实现类似的颗粒吞噬内化行为[46]。类似的,铁颗粒可以通过在 HCl 溶液中混合,而掺入镓基液态金属中。

2　镓基液态金属的润滑性能

2.1　镓基液态金属的润滑性能特征

相比于润滑油、润滑脂、离子液体,独特的物化性能赋予了镓基液态金属在极压润滑、宽温域润滑、载流润滑等方面具有优于传统润滑剂的性能。

(1)极压润滑能力　镓基液态金属的热导率(在 25 ℃时)测得分别为 25.65 W/(m K),热扩散系数(定义为 $\lambda/(\rho C)$ 为 11.3 mm^2/s,热扩散系数比齿轮油 85 W/90GL-5(0.083 mm^2/s)高出 2 个数量级,具有卓越的超快散热能力；同时镓基液态金属在钢表面能够形成 Ga 纳米级摩擦保护膜和润滑作用的 $FeGa_3$。Li 等研究发现,在四球摩擦实验中,镓基液态金属在极高负载 10 kN 下以 1 800 r/min 的转速润滑了几分钟后仍保持平稳润滑作用，而齿轮油在几 kN 的负载下几秒钟分解失效;在 2 kN 载荷下,齿轮油润滑的磨损率比镓基液态金属润滑的磨损率高大约 1 个数量级[47]。Cheng 等研究发现在 AISI52100 钢块/Si_3N_4 球往复摩擦实验中,$Ga_{63}In_{22}Sn_{12}$ 液态金属在 100~1 500 N 的负载下,摩擦系是 0.11~0.23,钢块和陶瓷球的磨损率是 10^{-8}~10^{-7} mm^3/Nm,负载能力优于

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

几百牛顿下运行的离子液态[48]。

(2)宽温域润滑性能　液相润滑油的热稳定性不足，如矿物油(-20~100 ℃)、合成油(-70~300 ℃)和离子液体(-40~350 ℃)在高温下失效，镓基液态金属具有优异的高温稳定性；另外在高温环境下，表面形成熔点为 824 ℃的 $FeGa_3$，摩擦热能导致局部接触区域温度极高，$FeGa_3$ 在高温摩擦过程中会以液态存在，形成边界润滑膜，促进润滑。Li 等研究发现在 AISI52100 钢块 /Si_3N_4 球往复摩擦实验中，$Ga_{68.5}In_{21.5}Sn_{10}$ 在 -10~800 ℃内表现出优异的润滑性能，在实验温度范围内干摩擦的摩擦系数均高于 0.7，镓基液态金属润滑下的摩擦系数均低于0.25[49]。

(3)载流润滑性能　传统润滑油脂不导电，离子液态能够导电，但电导率较低，约 0.1 S/m，不能满足大多数载流工况的服役要求。镓基液态金属具有高电导率，如 $Ga_{75.5}In_{24.5}$ 的电导率是 3.4×10^6 S/m，比离子液态高近 7 个数量级，同时镓基液态金属具有优异的散热和冷却性能；镓基液态金属作为载流润滑剂，能够有效影响载流环境下的焦耳热、电化学效应、伴生电弧等磨损机理。Maribo 等使用镓基液态金属润湿与集电器接触的滑环，证明具有低电阻、低发热和良好的摩擦学性能。镓基液态金属可以承载极高的电流(300 A)和电流密度(1.5×10^6 A/m^2)，且没有严重的蒸发问题，是良好的发电机电刷的润滑剂[15,50]。Guo 等发现，电流加强了 Ga 的吸附，促进了富 Ga 膜的形成，同时电流抑制了接触界面 Ga 的氧化，降低了富 Ga 膜中 Ga_2O_3 的含量；在 T91 钢块 /GCr15 钢球往复摩擦实验中，采用 $Ga_{75.5}In_{24.5}$ 液态金属做润滑剂能够有效降低摩擦系数和磨损率，添加 5A 电流后，磨损率进一步降低 56%[51]。

2.2　镓基液态金属润滑性能的应用

基于镓基液态金属的高热导率和极压性能，将镓基液态金属添加到润滑油脂中，能够提高润滑油脂的导热系数和散热性，提高润滑油脂的极压性能等润滑性能。Bai 等通过机械球磨和搅拌，在锂基润滑脂中添加 5% $Ga_{68.5}In_{21.5}Sn_{10}$，PD(烧结负荷)值从 1.6 kN 增大到 3.1 kN，在 Klueber 润滑脂中加入 50% $Ga_{68.5}In_{21.5}Sn_{10}$，得到大于 10 kN 的 PD 值；但发现在低载荷条件下，液态金属的不规则小颗粒增加了磨粒磨损，过量的液态金属增大了摩擦表面的磨损[52]。镓基液态金属添加到润滑油脂中，容易团聚、分散性不足，会破坏油膜的连续性，导致表面凹凸直接接触和粘着磨损。针对这一问题，利用改性剂(如油酸、十二烷基胺、3–巯基–N–壬基丙酰胺、海藻酸钠、聚多巴胺等)对液态金属表面进行修饰，防止颗粒聚集，提高镓基液态金属液滴的分散性；同时通过改性剂的优选或梯度表面修饰，确保修饰表面的亲油性和亲脂性，实现镓基液态金属在润滑油中的高分散性和化学稳定性。Guo 等通过超声处理利用 1–十二烷硫醇 (C12)对 $Ga_{75.5}In_{24.5}$ 液态金属进行表面修饰，得到了核壳结构的纳米液滴，纳米液滴在 PAO10 润滑油中具有良好的分散稳定性；液态金属的高导热性和摩擦过程中形成的化学反应膜，避免了粘连和疲劳的发生，与基础油相比，添加 0.17%纳米液滴后，摩擦系数降低了 39%，磨损率降低了 93%[53]。He 等通过超声处理利用聚多巴胺和二硫代磷酸二烷基酯(DDP)对 $Ga_{80}In_{20}$ 进行梯度表面修饰，得到核壳结构的纳米液滴，在 PAO 润滑油中得到了均分分布的液态金属纳米液滴，能形成连续的纳米液滴保护膜，同时二硫代磷酸二烷基酯促进了 FeS 和 $FePO_4$ 保护膜的形成，磨料和粘附磨损显着降低，将 PAO 润滑油的承载能力由 400 N 提高到 1 050 N，得到了小于 0.1 的低摩擦系数[13]。

基于镓基液态金属与合金基体的反应产物对宽温域润滑性能的作用，在合金表面原位反应制备出液态金属反应涂层，能够提高合金的润滑性能。Yang 团队利用 $Ga_{65}In_{22}Sn_{13}$ 液态金属与 T91 钢在 600 ℃下热反应制备了原位 $FeGa_3$ 薄膜，厚度为 26.8 μm，结合力为 18.9 N，$FeGa_3$ 薄膜在 RT 和 600 ℃下都提供了减摩效果[54]。Dong 团队将铜基金属工件放入碱溶液中与镓基液态金属接触，利用铝箔接触铜基金属表面发生电化学反应，产生电压，诱导镓基液态金属在铜基金属工件表面快速铺展，最终得到厚度均匀的 $CuGa_2$ 薄膜，在干摩擦条件下，具有良好的减摩耐磨效果[55]。

相比于固体润滑剂，镓基液态金属能够实现液体润滑；相比铅铋液态金属，镓基液态金属具有更低的熔点和绿色无毒的优势。金属特性和液态特征的耦合，使镓基液态金属具有润滑油脂、离子液体不具备的热稳定性、高热导率、高电导率等，在传统润滑剂难以服役的极压、宽温域和载流环境下能够表现出良好的润滑性能。因此，镓基液态金属，用作高端装备极端环境运动零部件的润滑剂，具有巨大的应用和发展潜力。此外，我国的镓储量和产量都位居世界前列，中国、德国和乌克兰是当今世界 3 大粗镓生产国；据不完全统计，2012 年我国镓产量为 270 t，产能约 330 t，约占全球产量的 80%；相比其他国家，我国开发镓基液态金属润滑剂不仅具有相对低的成本优势，而且具有更重要的资源存储优势，更能够保证我国相关装备的国际核心竞争力。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3　镓基液态金属润滑性能的影响因素和优化方式

3.1　镓基液态金属润滑性能的影响因素

环境气氛能够影响镓基液态金属的润滑性能，相比少氧环境，镓基液态金属在有氧环境下表面能形成薄氧化膜层，影响润滑性能。主要原因包括：①镓基液态金属与金属的表面张力大，难以在金属表面铺展；氧化镓薄膜能够降低表面张力，提高镓基液态金属在金属表面的附着力，减少了摩擦副的直接接触；②氧化的镓基液态金属为核壳结构，外壳氧化膜的硬度高于镓基液态金属的硬度，具有更佳的减摩作用；内部镓基液态金属具有良好的导热性；减摩和导热特性的优势，提高了镓基液态金属的润滑性能；③过氧化行为能够改变镓基液态金属的粘度，随着摩擦时间的持续增大，镓基液态金属发生由液态向糊状结构的转变，不利于润滑性能。如 GCr15 钢块和 GCr15 钢球的摩擦副，干摩擦条件下摩擦系数为 0.55；添加 $Ga_{0.64}In_{0.2}Sn_{0.12}$ 液态金属作为润滑剂，在 N_2 环境下摩擦系数为 0.45，在空气环境下摩擦系数降低为 0.18；在氧气环境下在表面形成一层薄薄的氧化膜，形成的核壳结构镓基液态金属是有效的润滑剂，减摩性能优于未发生氧化的镓基液态金属(磨损机理如图 1a)，摩擦系数进一步降低为 0.17，而且摩擦系数波动减少，摩擦系数曲线更平稳[56]。

空气湿度的增大，能够劣化镓基液态金属的润滑性能。主要原因包括：①水能在镓基液态金属和金属合金表面之间提供一个界面滑移层，并改变氧化层的化学成分，削弱其机械强度；②空气湿度的增大能够促进液滴在金属表面凝结，抑制镓基液态金属在金属表面的粘附，削弱润滑作用。如，GCr15 钢块和 GCr15 钢球采用 $Ga_{0.64}In_{0.2}Sn_{0.12}$ 液态金属作为润滑剂，摩擦系数随着相对湿度的增加呈增大趋势；磨损点直径随着相对湿度从 41%增大到 100%呈增大趋势，但随着相对湿度从 16%增大到 41%呈降低趋势，其相关机理需要进一步探究[56]。

温度对镓基液态金属润滑性能起重要作用，不仅可以改变液态金属的物理特性，还可以引起与基底材料的化学反应：随着温度的增大，液态金属的晶体结构由准晶态变为无序态，降低承载能力，易被摩擦应力挤出接触界面；温度的增大，能够促进 $FeGa_3$ 相的形成，纳米尺寸 $FeGa_3$、富 Ga 膜层与液态金属实现了固–液协同润滑；但是过高的温度能够导致高硬度 GFC (金属间化合物的多面体晶粒) 颗粒的形成、造成磨粒磨损，能够导致 $FeGa_3$ 的晶粒粗化和 $FeGa_3$ 层与基体间裂纹的形成、加剧腐蚀磨损。T91 钢块 /Al_2O_3 球采用 $Ga_{65}In_{22}Sn_{13}$ 液态金属作为润滑剂，在室温 ~20 ℃内，为富 Ga 膜的边界润滑，温度的增大劣化了润滑性能；在 400 ℃形成了少量的纳米尺寸 $FeGa_3$，有效降低了摩擦系数；在 600 ℃发生由内向外生长的溶解腐蚀，在基体表面形成了致密

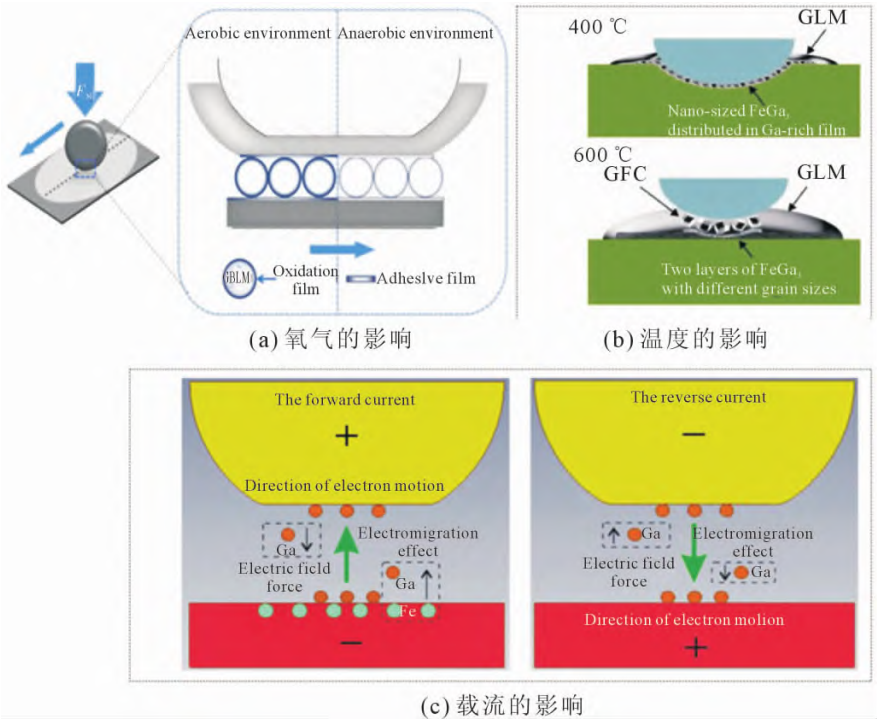

图 1　钢/钢采用镓基液态金属润滑剂示意图[56-58]

Fig.1　Schematic of steel/steel tribol-pair with gallium based liquid metal lubrication[56-58]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的 $FeGa_3$ 层，但也形成了 GFC 颗粒，GFC 颗粒造成了明显的犁沟，钢块磨损量相比室温 ~400 ℃增大了约 10 倍，相关磨损机理如图 1(b)；在 800 ℃发生由外向内生长的溶解腐蚀，$FeGa_3$ 晶粒粗化，且 $FeGa_3$ 层与基体间形成裂纹，腐蚀反应层与基体的附着力下降，反应膜层在摩擦过程中易脱落，磨损量进一步增大[57]。

镓基液态金属的载流润滑行为，在机械和电接触界面共同作用下受多种因素影响：焦耳热能够提高界面接触温度；正金属离子能在电场力作用下向阴极移动，金属原子在电子风力作用下能沿着电子运动方向移动，电场力和电磁效应能够影响摩擦膜；外部电场能够改进液态金属的氧化程度。如 T91 钢块和 GCr15 钢球采用 $Ga_{0.755}In_{0.245}$ 液态金属作为润滑剂，随着电流的增大，摩擦界面的焦耳热增大，促进了 Ga 的吸附和 $FeGa_3$ 的形成，摩擦系数降低，但增大了钢块的磨损量；电压的增大影响了 Ga 的吸附，抑制了富 Ga 膜的氧化，摩擦系数降低。在正向电流的作用下，电迁移效应促进了 Fe 元素溶解到液态 GLM 中，同时也促进了 $FeGa_3$ 的成核；在反向电流作用下，电迁移效应促进 Ga 在钢表面的吸附，抑制 $FeGa_3$ 晶粒的形成(相关机理如图 1(c))。摩擦产物为富 Ga 膜，反向电流对摩擦系数影响不大，但能增大钢块的磨损量；摩擦产物为富 Ga 膜和 $FeGa_3$，反向电流导致摩擦系数轻微增大或保持不变，并降低了钢块的磨损量[58]。

摩擦副材料对镓基液态金属的润滑性能具有直接影响作用。镓基液态金属在 SiC 等陶瓷表面具有良好的化学稳定性，难以形成润滑反应膜；对 SiC/SiC 陶瓷摩擦副，不发挥润滑作用。镓基液态金属在钢表面能形成 Fe-Ga 反应润滑膜，但钢/钢摩擦副之间机械磨损严重，能破坏反应润滑膜；对钢/钢摩擦副，能够有效地降低磨损量，略微降低摩擦系数，发挥一定的润滑作用。对于钢/SiC 摩擦副中，镓基液态金属能有效降低摩擦系数和磨损率，发挥最佳的润滑作用[59]。

3.2 镓基液态金属润滑性能的优化方式

金属材料的成分结构对性能特征具有决定性作用，通过体系优选、组分比例调配、微量元素合金化，能够改进镓基液态金属的本征结构特征，优化润滑性能。首先，镓基液态金属包含多种体系，如 Ga-In、Ga-In-Sn、Ga-In-Zn、Ga-In-Sn-Zn、Ga-In-Bi 等，对比不同体系液态金属的物化性能和性能，针对不同的服役工况优选润滑性能优异的镓基液态金属体系；然后对优选体系镓基液态金属的组分比例进行调控，能够实现润滑性能的优化。如相同摩擦条件下，$Ga_{65}In_{22}Sn_{13}$ 液态金属的润滑性能优于 $Ga_{75.5}In_{24.5}$ 液态金属[59]；其次，通过添加微量合金化元素，能够改变镓基液态金属的微观结构和物化特性，调控界面吸附和反应行为，优化润滑性能。如在 $Ga_{65}In_{22}Sn_{13}$ 液态金属中添加化学活泼的微量 Al 元素，对于 T91 钢/T91 钢摩擦副，由于 Al 元素比 Ga 具有更强的吸附和扩散能力、更容易氧化，在室温下，摩擦界面由富 Ga 膜层变为富 Al 膜层，富 Al 膜层主要为氧化物，具有较高的承载能力，降低了磨损率；在 400 ℃，Al 合金化抑制了 $FeGa_3$ 膜的形成，形成的 Al-Ga 共吸附膜不能有效地防止粘附，增大了磨损率；在600 ℃，Al 合金化影响了反应膜成分，反应膜层由 $FeGa_3$ 层变为了 $FeAl_xGa_{3-x}$ 层和 $Ga_{63.79}Fe_{26.4}Cr_{2.05}Al_{7.76}Mo_{0.10}$ 层，降低了磨损率[41]。在 $Ga_{65}In_{22}Sn_{13}$ 液态金属中添加 1%具有润滑性能的 Ag 元素，对于 T91 钢/T91 钢摩擦副，在室温~600 ℃范围内降低了摩擦系数和磨损率，(如图 2(a)，GLM 为 $Ga_{65}In_{22}Sn_{13}$，GA1 为 $Ga_{65}In_{22}Sn_{13}$+1% Ag) 提高了液态金属的润滑性能；Ag 的合金化，在室温下抑制了镓基液态金属的氧化，促进了含 Ag 润滑膜的形成，在 400 ℃形成了润滑性能更优异的 Ag_2O、Ga 和 $FeGa_3$ 混合摩擦膜，在 600 ℃不仅提高了摩擦反应层的致密性，而且摩擦反应层中包含 $InAg_3$ 和 Ag_2O 等润滑相[60]。

添加微小尺寸润滑相，是提高金属固体润滑材料、润滑油脂的润滑性能的常用方法[61]。对于镓基液态金属，从现有润滑剂(石墨、富勒烯、碳纳米管等碳基材料，SiO_2、TiO_2、Al_2O_3 等氧化物，$La(OH)_3$、$Zn(OH)_2$、$Mg(OH)_2$ 等氢氧化物，硼酸钾、硼酸钛等硼酸物，二硫化钼、二硫化钨、硫化锌等硫化物，氮化硼等)中优选出相容性优异的润滑相，并基于镓基液态金属特征开发出新型的润滑相；进一步地研发适用的制备方法，实现微小尺寸润滑相在镓基液态金属中的均匀分布；最后通过润滑相的添加量调控和不同润滑相的合理复配，充分发挥液体润滑和固体润滑的优势互补，是改善镓基液态金属的润滑性能的可行办法。如在 $Ga_{76}In_{24}$ 液态金属中添加 h-BN 纳米片，对于轴承钢 /AISI52100 钢球摩擦副，随着 h-BN 纳米片添加量从 0%增大到 8%，能够促进镓基液态金属与钢基体的粘附，形成 Ga、Ga_2O_3 和 h-BN 纳米片组成的保护性摩擦膜，如图 2(b)，摩擦系数降低了 44%(8% 为 $Ga_{76}In_{24}$+8% h-BN)，提高润滑性能，而且添加 8% h-BN 镓基液态金属的摩擦系数在不同的施加载荷下急剧降低 (LM 为 $Ga_{76}In_{24}$，h-BN 为

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

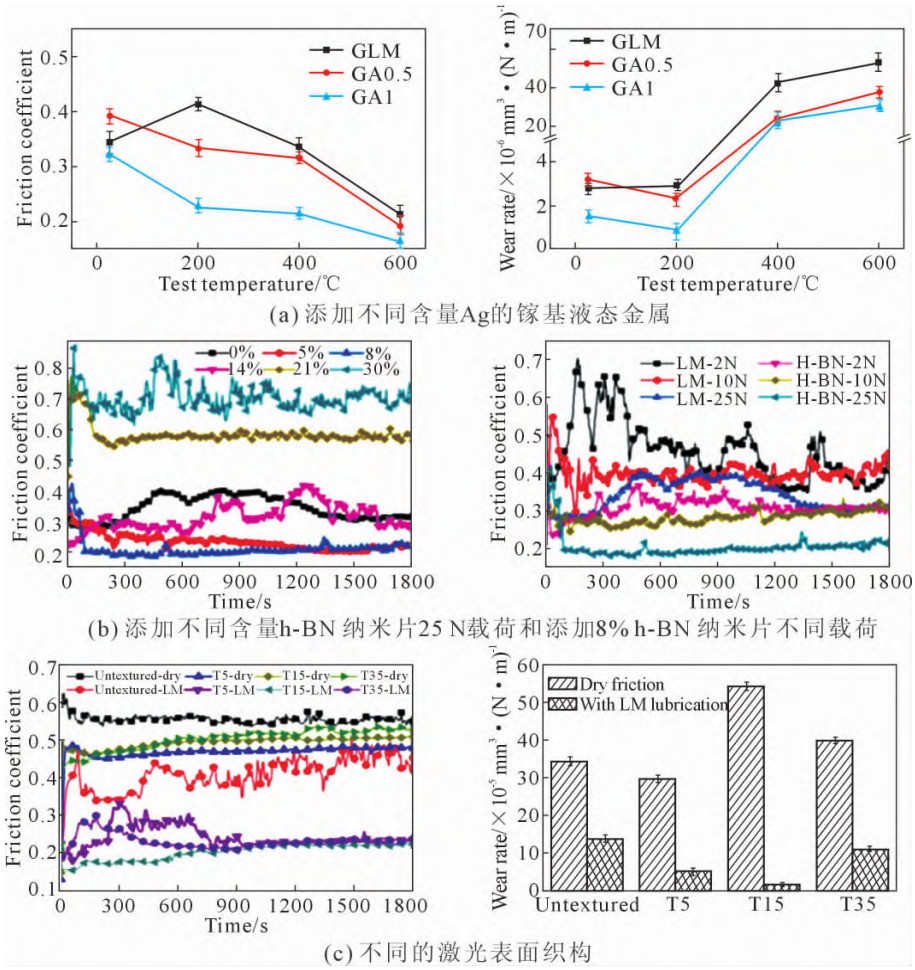

图 2　钢/钢摩擦副采用镓基液态金属润滑剂下的摩擦系数和钢盘磨损量[43,60,62]

Fig.2　Friction coefficient and wear rate of steel disk of steel/steel tribol-pair with gallium based liquid metal (GBLM) lubrication[43,60,62]

$Ga_{76}In_{24}$+8% h-BN);但随着 h-BN 纳米片添加量的进一步增大,镓基液态金属从液体形态变为浆料形态,润滑性能显著下降[43]。

表面织构是提高液态润滑剂润滑性能的一种有效方法。利用激光表面纹理技术在合金表面上形成图案化的微结构,能够保留和释放液态金属促进二次润滑,以改善润滑条件;捕获磨损碎屑,以保护表面免受这些碎屑的摩擦;减少整体接触面积,从而减少粘着磨损,提升镓基液态金属的润滑性能。AISI52100 钢块 / AISI52100 钢球采用 $Ga_{76}In_{24}$ 液态金属作为润滑剂,如图 2(c)所示,对钢块表面制备面积比为 15%的激光表面织构后,摩擦系数从约 0.45 降低为 0.2,磨损率降低了 88.5%(Untextured-LM 为光滑表面添加 $Ga_{76}In_{24}$ 液态金属,T15-LM 为面积比为 15%的激光表面织构后添加 $Ga_{76}In_{24}$ 液态金属);表面织构的面积比能影响镓基液态金属的润滑性能,面积比从 15%增大到 35%,钢球和钢块的磨损率显著增大[62]。Kwon 等在织构表面制备了 DLC 涂层,发现涂覆 DLC 涂层的表面织构能够提高镓基液态金属的润滑性能,且平均摩擦系数随着织构密度的变化而变化[63]。

4　结论与展望

镓基液态金属作为润滑材料,相比润滑油脂、离子液体,具有低饱和蒸气压、高温稳定、高导热性、高导电性等优势,并能与基体发生反应形成润滑作用产物,表现出优异的极压性能、宽温域润滑性能、载流润滑性能,是一种发展潜力巨大的新型润滑剂。目前,我国对镓基液态金属润滑剂的研究起步较晚,对镓基金属润滑剂的研究工作可以从以下几点展开:

(1)系统研究镓基液态金属的成分比例、微量合金化元素对物化性能、界面反应行为、润滑性能的影响,总结高性能镓基液态金属的设计和制备方法。

(2)深入研究微小添加相对镓基液态金属的润滑性能的影响,分析固体润滑与液体润滑的协同作用规律。

(3)开展镓基液态金属在不同极端工况下的摩擦磨损机理和润滑行为的研究,进一步探索镓基液态金属在润滑方面的性能特点和优势,丰富镓基液态金属润滑剂的摩擦学理论。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(4)进一步开展利用镓基液态金属改善润滑油脂、离子液体润滑性能的研究，开发新型的润滑材料，满足机械系统发展对高性能润滑材料的需求。

参考文献：

[1] WANG X, FAN L, ZHANG J, et al. Printed conformable liquid metal e-skin-enabled spatiotemporally controlled bioelectromagnetics for wireless multisite tumor therapy[J]. Telecommunications Weekly, 2019, 29: 1907063.

[2] KHOSHMANESH K, TANG S Y, SCHAEFER S, et al. Liquid metal enabled microfluidics[J]. Lab on a Chip, 2017, 17: 974-993.

[3] ZHANG M, ZHANG P, WANG H, et al. Porous and anisotropic liquid metal composites with tunable reflection ratio for low-temperature electromagnetic interference shielding[J]. Applied Materials Today, 2020, 19: 100612.

[4] GE H S, LIU J. Keeping smartphones cool with gallium phase change material[J]. Journal of Heat Transfer, 2013, 135: 054503.

[5] HAN B, YANG Y, SHI X, et al. Spontaneous repairing liquid metal/Si nanocomposite as a smart conductive-additive-free anode for lithium-ion battery[J]. Nano Energy, 2018, 50: 359-366.

[6] WANG D, XIE W, GAO Q, et al. Non-magnetic injectable implant for magnetic field-driven thermochemotherapy and dual stimuli-responsive drug delivery: transformable liquid metal hybrid platform for cancer theranostics [J]. Biotech Week, 2019, 15 : 1900511.

[7] ZENG M, FU L M. Controllable fabrication of graphene and relat ed two-dimensional materials on liquid metals via chemical vapor deposition [J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51: 2839-2847.

[8] WANG X L, LI X D, DUAN M H, et al. Endosomal escapable cryo-treatment-driven membrane-encapsulated Ga liquid-metal transformer to facilitate intracellular therapy [J]. Matter, 2022, 5 (1): 219-236.

[9] FU J H, ZHANG C L, LIU T Y, et al. Room temperature liquid metal: its melting point, dominating mechanism and applications [J]. Frontiers in Energy, 2020, 14: 81-104.

[10] WANG Q, YU Y, LIU J. Preparations, characteristics and applications of the functional liquid metal materials [J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20: 1700781.

[11] 徐明宇，陈渭. 液态金属用作润滑剂的研究现状与展望[J]. 机械工程学报，2020, 56: 137-146.

[12] 尹富强，赵玉辰，李赵春，等. 镓基液态金属用作润滑剂外界影响因素的研究[J]. 功能材料，2022, 53: 2043-2049.

[13] HE B L, LIU S, ZHAO X Y. et al. Dialkyl dithiophosphate-functionalized gallium-based liquid-metal nanodroplets as lubricant additives for antiwear and friction reduction [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3: 10115-10122.

[14] HUGHES W F. Magnetohydrodynamic lubrication and application to liquid metals[J]. Industrial Lubrication and Tribology, 1963, 15: 125-133.

[15] BURTON R G. BURTON R A. Gallium alloy as lubricant for high current density brushes[J]. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1988, 11(1): 112-115.

[16] XU M, CHEN W. Study on the performance of liquid metal lubricated v-groove bearing considering turbulence [J]. Applied Sciences, 2021, 11: 940.

[17] 石灵，张富治，王瑞海，等. 医用 CT 球管国内外现状及发展趋势[J]. 真空电子技术，2018: 61-65.

[18] HERBERT B. X-ray tube with liquid-metal fluid bearing[P]. U.S. Patent, 2004213379A1, 2004-10-28.

[19] HANSCHUH-WANG S, STADLER F J, ZHOU X. Critical review on the physical properties of gallium-based liquid metals and selected pathways for their alteration [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125: 20113-20142.

[20] ALCHAGIROV B B, MOZGOVOI A G. The surface tension of molten gallium at high temperatures [J]. High Temperature, 2005, 43: 791-792.

[21] MILLS K C, SU Y C. Review of surface tension data for metallic elements and alloys: part 1-pure metal [J]. International Materials Reviews, 2006, 51: 329-351.

[22] ZRNIC D, SWATIK D S. On the resistivity and surface tension of the eutectic alloy of gallium and indium [J]. Journal of the Less Common Metals, 1969, 18: 67-68.

[23] DOBOSZ A, PLEVACHUK Y, SKLYARCHUNK V, et al. Liquid metals in cooling systems: experimental design of thermophysical properties of eutectic Ga-Sn-Zn alloy with Pb additions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 281: 542-548.

[24] HANDSCHUH-WANG S, GAN T, WANG T. et al. Surface tension of the oxide skin of gallium-based liquid metals[J]. Langmuir, 2021, 37: 9017-9025.

[25] CUI Y, LIANG F, XU S, et al. Interfacial wetting behaviors of liquid Ga alloys/$FeGa_3$ based on metallic bond interaction, colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects[J]. Journal of Engineering, 2019, 569: 102-109.

[26] DING Y, GUO X, QIAN Y, et al. Room-temperature all-liquid-metal batteries based on fusible alloys with regulated interfacial chemistry and wetting [J]. Advanced Materials, 2020, 32: 2002577.

[27] KHAN M R, EAKER C B, BOWDEN E F, et al. Giant and switchable surface activity of liquid metal via surface oxidation[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111: 14047-14051.

[28] TANG J, ZHAO X, LI J, et al. Gallium-based liquid metal amalgams: transitional-state metallic mixtures (TransM^2ixes) with enhanced and tunable electrical, thermal, and mechanical properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 35977-35987.

[29] ZHANG N, SHEN P, CAO Y, et al. Electrically induced spreading of EGaIn on Cu substrate in an alkali solution under wetting and non-wetting conditions [J]. Applied Surface Science, 2019, 490: 598-603.

[30] ZHOU K, TANG Z, LU Y, et al. Composition, microstructure, phase constitution and fundamental physicochemical properties of low-melting-point multi-component eutectic alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33: 131-154.

[31] JAYARAMAN A, KLEMENT W, NEWTON R C, et al. Fusion curves and polymorphic transitions of the group III elements—aluminum, gallium, indium and thallium—at high pressures[J]. Jour-

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

nal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24: 7-18.

[32] 肖向阳. 镓及镓基合金相变特性的差示扫描量热研究[D]. 北京:中国科学院大学,2013.

[33] GUO Z, VERMA A, WU X, et al. Anisotropic thermal conductivity in single crystal β-gallium oxide[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106: 111909.

[34] SHAMBERGER P J, BRUNO N M. P.J. Review of metallic phase change materials for high heat flux transient thermal management applications[J]. Applied Energy, 2020, 258: 113955.

[35] LIN Z, LIU H, LI Q. et al. High thermal conductivity liquid metal pad for heat dissipation in electronic devices[J]. Applied Physics A, 2018, 124: 368.

[36] KONG W, WANG Z, WANG M. et al. Oxide-mediated formation of chemically stable tungsten-liquid metal mixtures for enhanced thermal interfaces[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1904309.

[37] 卢一平,汤忠毅,李廷举,等. 一种低熔点合金及其制备方法[P]. 中国专利, ZL201510996523.0, 2018-06-29.

[38] 乔竹辉,于源,刘维民,等. 一种高导电、强润滑镓基液态金属润滑剂的制备方法[P]. 中国专利,ZL202210097154.1, 2022-1-27.

[39] 程军,杨军,刘维民,等. 一种液态金属润滑剂的制备方法[P]. 中国专利,ZL201811295998.7, 2019-01-29.

[40] CASTRO I A D, CHRIMES A F, ZAVABETI A, et al. A gallium-based magnetocaloric liquid metal ferrofluid[J]. Nano Letters, 2017, 17: 7831-7838.

[41] GUO J, CHENG J, TAN H, et al. Al-doped ga-based liquid metal: modification strategy and controllable high-temperature lubricity through frictional interface regulation[J]. Langmuir, 2019, 35: 6905-6915.

[42] 郭俊德,彭润玲,沈云波,等. 纳米银线增强 Ga-In 液态金属润滑剂的制备方法[P]. 中国专利,ZL201911313559.9, 2021-12-07.

[43] LI X, QI P, LIU Q, et al. Improving tribological behaviors of gallium-based liquid metal by h-BN nano-additive [J]. Wear, 2021, 484-485: 203852.

[44] ZHANG Q, LIU J. Nano liquid metal as an emerging functional material in energy management, conversion and storage[J]. Nano Energy, 2013, 2: 863-872.

[45] 汤剑波, 刘静. 一种向液态金属中掺杂微纳米颗粒的方法及其应用[P]. 中国专利, ZL201611045961.X, 2019-12-24.

[46] TANG J, ZHAO X, LI J, et al. Liquid metal phagocytosis: intermetallic wetting induced particle internalization[J]. Applied Sciences, 2017, 4: 1700024.

[47] LI H J, TIAN P Y, LU H Y, et al. State-of-the-art of extreme pressure lubrication realized with the high thermal diffusivity of liquid metal[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 5638-5644.

[48] CHENG J, YU Y, GUO J, et al. Ga-based liquid metal with good self-lubricity and high load-carrying capacity[J]. Tribology International, 2019, 129: 1-4.

[49] LI Y, ZHANG S, DING Q, et al. Liquid metal as novel lubricant in a wide temperature range from -10 to 800 ℃[J]. Materials Letters, 2018, 215: 140-143.

[50] MARIBO D, GAVRILASH M, REILLY P J, et al. Comparison of several liquid metal sliding electric contacts[C]//2010 Proceedings of the 56th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. Charleston, SC: IEEE, 2010, 1-7.

[51] GUO J, CHENG J, TAN H, et al. Ga-based liquid metal: A novel current-carrying lubricant[J]. Tribology International, 2019, 135: 457-462.

[52] BAI P, LI S, TAO D, et al. Tribological properties of liquid-metal galinstan as novel additive in lithium grease[J]. Tribology International, 2018, 128: 181-189.

[53] GUO J, CHENG J, TAN H, et al. Constructing a novel and high-performance liquid nanoparticle additive from a Ga-based liquid metal[J]. Nanoscale, 2020, 12: 9208-9218.

[54] GUO J, CHENG J, WANG S, et al. A protective $FeGa_3$ film on the steel surface prepared by in-situ hot-reaction with liquid metal[J]. Materials Letters, 2018, 228: 17-20.

[55] LI X, YAN C, LIU Q, et al. An in situ fabrication of $CuGa_2$ film on copper surface with improved tribological properties[J]. Journal of Tribology, 2021, 143.

[56] BAI P, LI S, L JIA, et al. Environmental atmosphere effect on lubrication performance of gallium-based liquid metal[J]. Tribology International, 2020, 141: 105904.

[57] GUO J, CHENG H, TAN H, et al. Ga-based liquid metal: lubrication and corrosion behaviors at a wide temperature range[J]. Materialia, 2018, 4: 10-19.

[58] GUO J, CHENG J, TAN H, et al. Effect of electric field on the lubricating performance of ga-based liquid metal[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(10): 1900028.

[59] 程军,于源,朱圣宇,等. 多功能室温液态金属在不同摩擦副条件下的润滑性能研究[J]. 摩擦学学报,2017, 37: 435-441.

[60] MA J, LIU C, CHEN W, et al. Improving the lubricating performance of Ga-based liquid metal doped by silver[J]. Tribology International, 2020, 171: 107520.

[61] 刘维民,许俊,冯大鹏,等. 合成润滑油的研究现状及发展趋势[J]. 摩擦学学报,2013, 33: 91-104.

[62] LI X, LI Y, TONG Z, et al. Enhanced lubrication effect of gallium-based liquid metal with laser textured surface[J]. Tribology International, 2019, 129: 407-415.

[63] KWON G, JANG Y, CHAE Y. Evaluation of sliding friction properties of laser surface texturing dimple pattern with DLC coating under GaInSn liquid metal lubricant[J]. Tribology and Lubricants, 2021, 37: 106-111.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net