

蛇纹石热处理产物作为润滑油添加剂的摩擦学性能

于鹤龙*, 许 一, 史佩京, 王红美, 魏 敏, 徐滨士
(装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 考察了表面修饰蛇纹石超细粉体及其热处理产物作为液体石蜡添加剂的摩擦学性能, 研究了热处理温度对蛇纹石添加剂抗磨、减摩性能的影响, 通过测量摩擦表面接触电阻, 监测了摩擦化学反应膜的动态形成过程, 利用扫描电镜、能谱仪等分析了摩擦表面形貌及元素分布. 结果表明: 蛇纹石粉体在摩擦表面释放氧原子, 形成氧化物颗粒增强氧化膜, 显著降低摩擦, 改善液体石蜡的润滑性能. 300 ~ 600 °C 的热处理在提高粉体活性的同时, 保持蛇纹石的层状结构, 增强其解解释氧和对摩擦表面的吸附能力, 从而促进摩擦化学反应膜的形成, 进一步改善蛇纹石的摩擦学性能. 当热处理温度高于 850 °C 后, 蛇纹石粉体的层状结构被破坏, 形成大量镁橄榄石和顽火辉石硬质相, 加重磨损.

关键词: 蛇纹石; 超细粉体; 热处理; 添加剂; 摩擦学性能

中图分类号: TH17.3

文献标志码: A

文章编号: 1004 - 0595(2011)05 - 0504 - 06

Tribological Properties of Heat Treated Serpentine Ultrafine Powders as Lubricant Additives

YU He-long*, XU Yi, SHI Pei-jing, WANG Hong-mei, WEI Min, XU Bin-shi

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: The effect of heat treatment on the tribological properties of serpentine ultrafine powders (UFPs) as liquid paraffin (LP) additives were studied. The contact resistance between the tribopairs was measured during sliding to monitor the formation of tribofilm. The morphologies of the worn surfaces and the elements distribution thereon were analyzed by Scanning Electronic Microscope (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), respectively. Results showed that a tribofilm of oxide layer, in which alumina and silica particles embedded, was formed under the lubrication of LP with serpentine UFPs, as contributed to its excellent lubricating properties. The surface activity of the UFPs was improved by the heat treatment in a temperature range from 300°C to 600°C, while the layer structure of serpentine was not changed. Hence, the adsorptive capacity, oxygen releasing capability and film forming ability of the UFPs were increased. As a result, the tribological behaviors of serpentine powders were further improved. The layer structure of serpentine was destroyed and hard phases such as forsterite and enstatite particles appeared when heated at or higher than 850°C, as resulted in the aggravation of friction and wear.

Key words: serpentine, ultrafine powders, heat treatment, additive, tribological property

Received 7 December 2010, revised 13 January 2011, accepted 17 May 2011, available online 28 November 2011.

* Corresponding author. E-mail: helong.yu@163.com, Tel: +86 - 10 - 66718580.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB607601) and National Natural Science Foundation of China (50805146, 50904072 and 51005243).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2007CB607601)、国家自然科学基金(50805146, 50904072 和 51005243)资助.

利用超细粉体改善润滑油特性的研究始于上世纪50年代^[1],研究人员将纳米尺度的 BaCO_3 颗粒以胶体形式分散到润滑油中用以中和油品氧化和燃烧所产生的酸性物质.近十余年,随着纳米材料制备及改性技术的发展,国内外在开发优异抗磨、减摩和抗极压添加剂的过程中,注意到了纳米材料的独特性质,开展了包括软金属^[2]、氧化物^[3]、硫属化合物^[4]、碳材料^[5]等纳米材料在内的一系列广泛而深入的研究工作.纳米颗粒在显著改善油品润滑性能的同时,对磨损表面具有一定的修复作用.与纳米颗粒相比,微米尺度颗粒由于难以在液相中稳定悬浮,在摩擦过程中易充当磨粒而加重磨损,因而限制了其广泛应用^[6].

另一方面,低成本、规模化的制备技术正成为制约纳米润滑材料大规模应用的技术瓶颈,从而使氮化硼^[7]、铜锌合金^[8]、硅酸盐矿物^[9]等微米材料受到广泛关注,特别是以硅酸盐为主要成份的天然矿物经表面修饰后,在润滑油中的分散稳定性得到改善,具有优异的摩擦学性能,可显著提高铁基金属表面的耐磨性^[10-11].目前研究中常用的硅酸盐矿物多取材于蛇纹石原石,而蛇纹石受热后发生脱水反应,比表面积和粉体活性增加,高温下可形成镁橄榄石和顽火辉石等硬质相,均会影响其摩擦学性能^[12].鉴于此,本文研究了热处理温度对蛇纹石超细粉体作为润滑油添加剂摩擦学性能的影响,以期阐明蛇纹石粉体结构与性能变化的对应关系,从而探讨其作用机制并优化最佳的热处理温度,进一步改善蛇纹石添加剂性能.

1 实验部分

1.1 试验材料及热处理

试验用基础油为分析纯液体石蜡(Liquid Paraffin,以下简称LP).其密度为 0.84 g/cm^3 ,运动黏度 $21.49\text{ mm}^2/\text{s}$ ($40\text{ }^\circ\text{C}$),黏度指数为117,闪点为 $300\text{ }^\circ\text{C}$.蛇纹石超细粉体取材于辽宁鞍山天然矿藏蛇纹石,经机械粉碎结合高能球磨制得^[13],其主要组成为叶蛇纹石和少量硅酸铝和微量杂质,粉体平均粒径约为 $1.0\text{ }\mu\text{m}$,晶体化学式为: $\text{Mg}_{5.70}\text{Al}_{0.13}\text{Fe}_{0.02}\text{Ca}_{0.06}\text{K}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}[\text{Si}_{4.05}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$.

在马弗炉中对超细粉体进行热活化处理,每个样品恒温3 h后随炉冷却.用扫描电镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)对热处理产物进行形貌和物相分析.为确保无机粉体在液体石蜡等有机介质中具有良好的分散稳定性,采用硼酸酯与Span60的混合

物(摩尔比1:1)对粉体进行表面修饰,利用大功率超声波清洗器将修饰后粉体分散到LP中,得到长期稳定悬浮的待测油样.

1.2 摩擦学试验

采用CETR公司产UMT-2型磨损试验机进行摩擦学试验,采用球-盘接触形式,往复运动.上试样为GCr15钢球(HRC59~61, $\phi 4.0\text{ mm}$),下试样为45钢圆盘(HB 210, $\phi 25.6\times 6.0\text{ mm}$).试验主要参数为:载荷30 N,频率5 Hz,往复行程5 mm,时间为30 min,浸油润滑,试验自室温,即(25 ± 2) $^\circ\text{C}$ 开始.试验过程中,利用设备自带装置实时测量摩擦系数和上下试样间接触电阻的变化,并以此监测摩擦化学反应膜的形成.试验结束后,采用表面轮廓仪测量试盘磨痕表面轮廓,并计算体积磨损率,用带有能谱仪的扫描电镜分析试盘磨痕表面形貌与元素分布.

2 结果与讨论

2.1 蛇纹石热处理产物表征

图1为不同热处理温度下蛇纹石超细粉体的SEM形貌与XRD图谱.由图1可以看出:未处理粉体呈针状或片状,平均粒径约 $1.0\text{ }\mu\text{m}$.X射线衍射谱中3个较强衍射峰($d=0.728\text{ 2 nm}$, 0.361 7 nm , 0.251 9 nm)分别对应叶蛇纹石的3个特征峰(001)、(102)和(16.0.1); $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后粉体的衍射谱出现了3个较弱的镁橄榄石特征峰:(021)、(130)和(112),对应的 d 值分别为 0.388 6 、 0.276 5 和 0.245 6 nm ; $650\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理粉体的衍射谱发生突变,出现了较清晰的(021)、(130)、(131)、(112)和(222)5个镁橄榄石特征衍射峰,对应的 d 值分别为 0.388 8 、 0.276 9 、 0.251 0 、 0.245 8 和 0.174 9 nm . $650\text{ }^\circ\text{C}$ 前,粉体粒径、形貌无明显变化,从 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $850\text{ }^\circ\text{C}$,镁橄榄石结晶度增高,其特征衍射峰强度不断增强, $850\text{ }^\circ\text{C}$ 后镁橄榄石特征衍射峰的强度开始减弱,并出现顽火辉石新物相,粉体粒径增大,镁橄榄石含量减少.

上述蛇纹石的转变过程可简述如下^[14]: $600\text{ }^\circ\text{C}$ 前脱失层间水和少量吸附水,晶体结构无变化;温度达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后,蛇纹石八面体层中的羟基开始脱失并出现少量镁橄榄石新物相,但仍保持层状结构; $650\text{ }^\circ\text{C}$ 后,层状结构被完全破坏,镁橄榄石结晶度增高,出现顽火辉石新物相; $1\text{ 050 }^\circ\text{C}$ 后,镁橄榄石含量略有减少,出现较多的品质顽火辉石物相.

2.2 摩擦学性能

图2给出了LP和含蛇纹石及其热处理产物LP

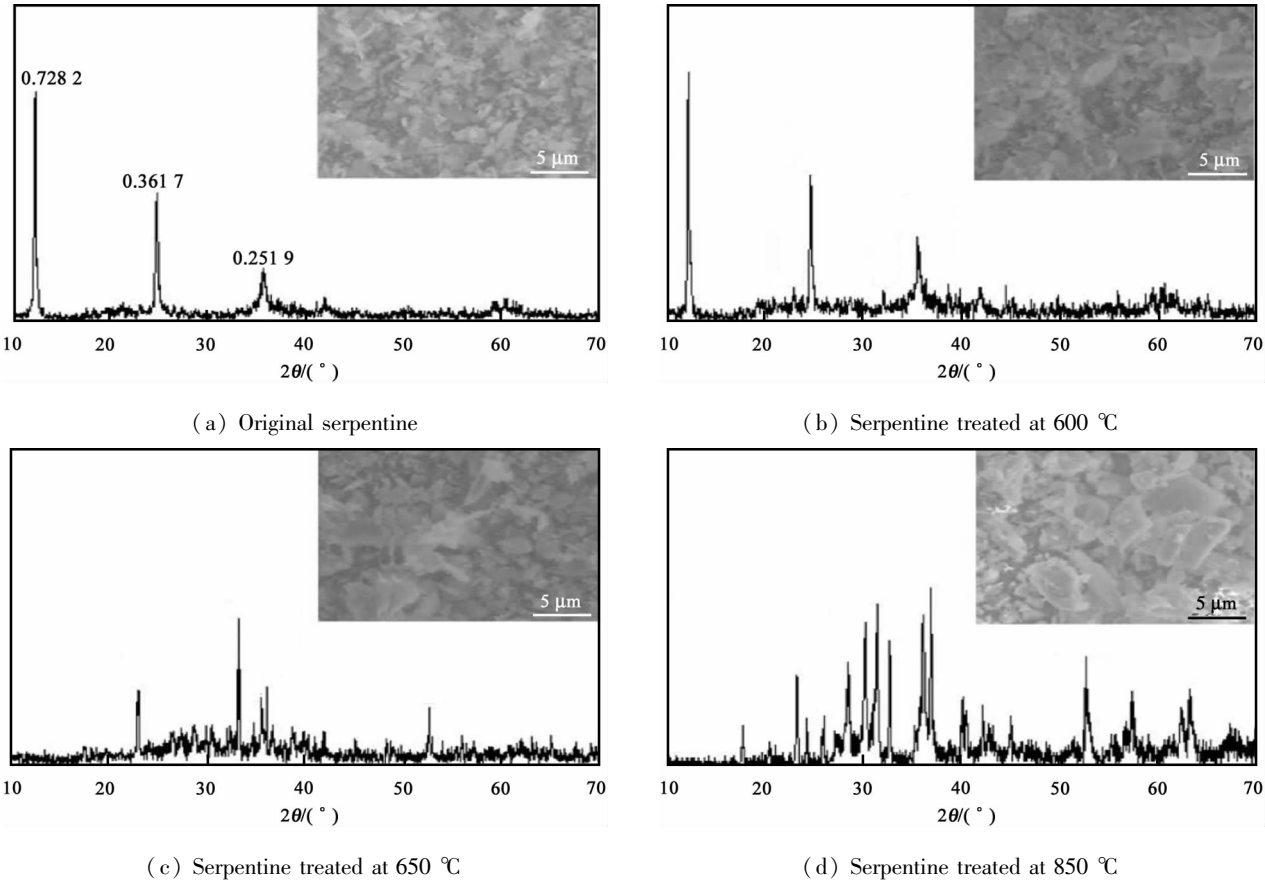


Fig. 1 XRD patterns for original and thermal activated serpentine UFPs. The insets are SEM micrographs

图 1 蛇纹石超细粉体及其热处理产物的 XRD 图谱与 SEM 形貌照片

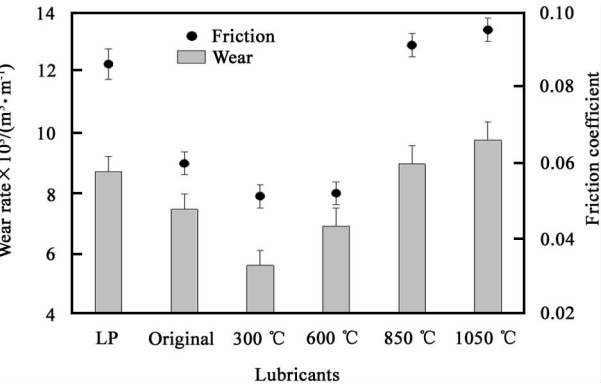


Fig. 2 Lubricating properties of LP and LP containing serpentine powders

图 2 LP 和含热处理蛇纹石粉体油样的润滑性能

的摩擦系数与试样磨损率. 由图 2 可以看出:同 LP 相比,含蛇纹石原样 LP 的摩擦系数及其润滑下试样磨损率均显著降低,表明蛇纹石粉体作为添加剂具有较好的抗磨、减摩性能;经 300 °C 和 600 °C 热处理后,蛇纹石粉体的摩擦学性能显著提高;而热处理温度达到 850 °C 后,蛇纹石添加剂的性能下降,添加蛇纹石粉体后的 LP 摩擦系数及其润滑下试样磨损

率均高于纯 LP. 总体而言,300 °C 热活化处理后蛇纹石超细粉体的摩擦学性能最佳.

2.3 摩擦接触电阻测量

电子接触电阻测试技术 (ECR) 可通过监测摩擦副间接接触电阻 (R) 的变化,监测摩擦副表面的细微变化,被广泛用于研究润滑剂的摩擦化学反应过程和摩擦化学反应膜的动态形成过程^[15]. 在理想的流体润滑条件下,由于摩擦副被润滑剂隔开,在润滑剂不导电的情况下,偶件间的 R 值应趋于无穷大,而在边界润滑或当偶件间发生金属接触时, R 值则非常小. 同理,在摩擦过程中随着摩擦表面形成不导电的摩擦反应膜,试验过程中 R 值也将增大^[16].

图 3 为不同润滑条件下摩擦副间接接触电阻随时间的变化曲线. 在试验初始时刻,由于摩擦副被油膜有效隔开,不同条件下的 R 值介于 7.5 k 和 22.5 k 之间. 对于 LP 润滑下的摩擦表面,其 R 值在摩擦开始后迅速下降,在 60 s 后逐渐趋于 0,这主要是由于 LP 中不含抗磨添加剂,不能为偶件提供有效的润滑油膜和摩擦化学反应膜,因而造成对偶件的部分直接接触,导致 R 值非常小;含蛇纹石原样粉体的 LP

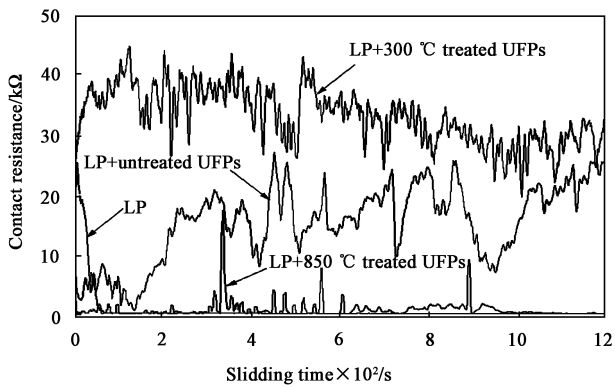


Fig. 3 Contact resistance as a function of sliding time

图 3 不同润滑条件下

摩擦表面接触电阻随时间变化的关系曲线

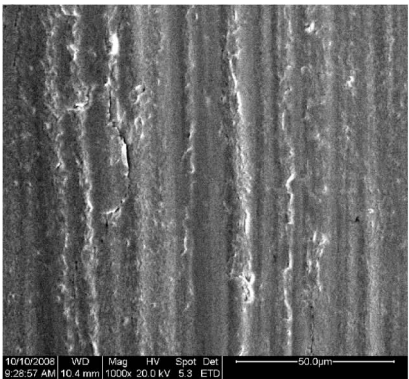
润滑下的摩擦副 R 值随时间波动较大,其值逐渐增大并于 240 s 后稳定在 17 k 左右,表明摩擦表面可能有不导电的摩擦反应膜生成;对于含 300 °C 热活化处理粉体 LP 润滑下的偶件,其 R 值变化趋势与含蛇纹石原样超细粉体 LP 润滑下相同,在 50 s 即达到稳定状态,平均值约为 30 k;而添加 850 °C 热处理粉体的 LP 润滑下的偶件,其 R 值在摩擦初始

阶段即迅速下降并趋于 0,而后在 0 和某一峰值之间不断波动,并于 960 s 后趋于 0.

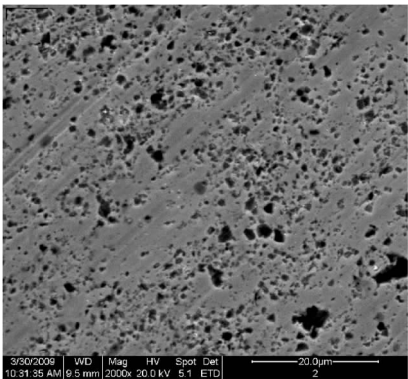
2.4 磨损表面分析

图 4 所示为 LP 与含蛇纹石超细粉体油样润滑下钢盘磨损表面形貌的 SEM 照片.由图 4 可以看出:LP 润滑下磨损表面存在大量深划痕和由疲劳或黏着引起的表面裂纹和塑性变形;LP 中添加蛇纹石原样超细粉体后,钢盘磨损明显减轻,仅见少数浅划痕,摩擦表面平整、光滑,布满大量微坑;添加 300 °C 热处理粉体的 LP 润滑下的钢盘磨损进一步减轻,摩擦表面未见明显划痕,且同样布满微坑;LP 中添加 850 °C 热处理蛇纹石粉体后,钢盘磨损加重,表面大部分区域可见严重擦伤和深划痕.

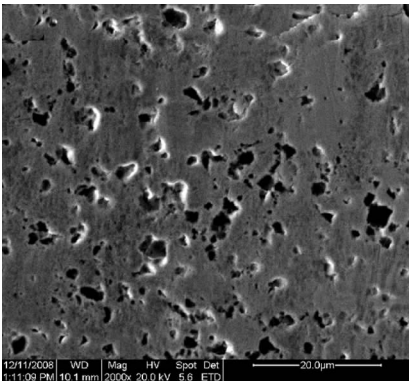
前期研究中发现,对于含蛇纹石原样粉体润滑油润滑下的摩擦表面,微坑中嵌有大量氧化铝颗粒,可起到颗粒增强和微孔储油的双重作用^[13].图 5 给出了图 4(c) 所示微坑区域的局部放大照片及其对应的元素分布情况.含热处理蛇纹石油样润滑下的摩擦表面微坑中同样嵌有颗粒物.摩擦表面主要分布有基体元素 Fe 以及蛇纹石中元素 O、Si 和 Al.对



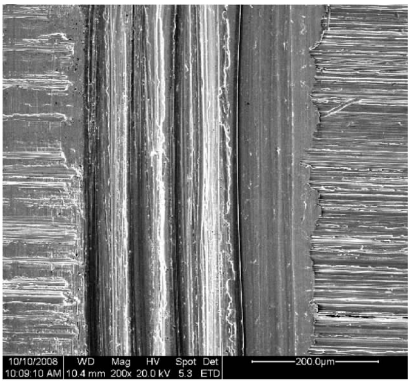
(a) LP



(b) LP + original serpentine



(c) LP + serpentine treated at 300°C



(d) LP + serpentine treated 850°C

Fig.4 SEM micrographs of worn steel surfaces under the lubrication of LP and LP with serpentine

图 4 LP 与含蛇纹石超细粉体油样润滑下磨损表面典型形貌

照形貌照片和元素分布结果可得出:A 点为氧化铝颗粒,B 点为氧化硅颗粒,C 点为硅酸铝杂质,而 D 区域主要是小尺寸的硅酸镁颗粒,且区域内碳含量较高,可能来自于润滑油或修饰剂中的碳链。

蛇纹石是由硅氧四面体片和镁(或铝)氧八面体片按 1:1 方式构成的天然矿物材料,与石墨、二硫化钼的结构非常相似,很容易通过破坏较弱的层间氢键分离为二维纳米结构材料,其断裂面上含有大量 Si—O—Si 等不饱和键,易发生断裂而产生游离氧,使蛇纹石具有较强的解理解释氧能力。

蛇纹石原样超细粉体的减摩润滑机制在于^[13]:
①在铁基摩擦表面形成高硬度、低弹性模量的氧化

膜,有效降低接触应力和减少磨粒磨损;②释放出 Al_2O_3 杂质颗粒嵌入摩擦表面并形成微坑和孔洞,起硬质点颗粒增强与微孔储油的双重抗磨、减摩作用;③摩擦过程中粉体粒径得到细化,形成具有减摩润滑作用的纳米级蛇纹石“第三体”颗粒。其中,氧化膜主要是由于蛇纹石超细粉体发生层间解理断裂,释放氧原子并与摩擦表面反应而形成;嵌入摩擦表面的氧化铝微米颗粒源自蛇纹石中杂质铝氧八面体的解理断裂产物,同时,氧化铝颗粒的嵌入使摩擦表面形成大量分布均匀的微坑和孔洞;均匀吸附在摩擦表面的蛇纹石纳米颗粒来自摩擦过程中局部过热和高压作用下蛇纹石超细粉体的进一步细化。

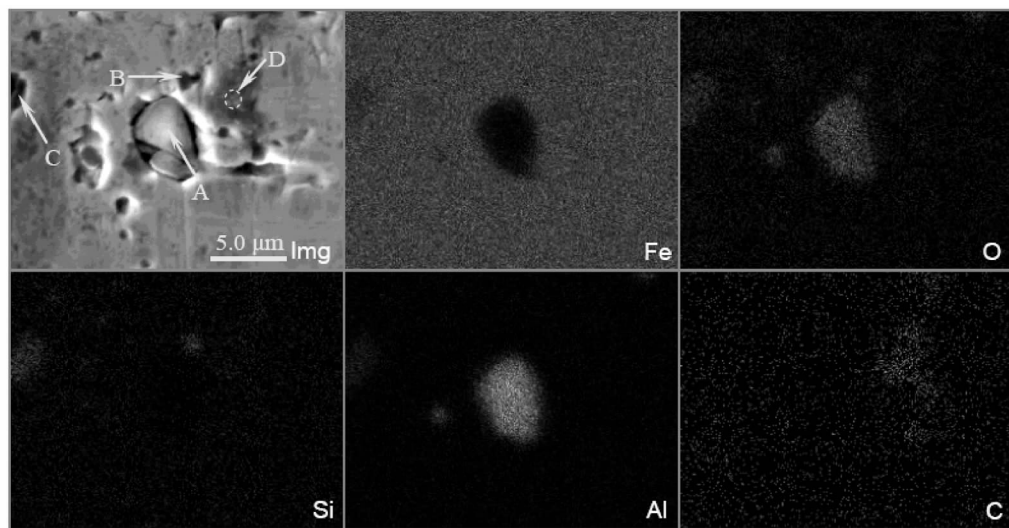


Fig. 5 SEM micrograph and elemental distribution maps of selected area on surface shown in Fig. 4(c)

图 5 含蛇纹石油样润滑下磨损表面微坑区域(图 4(c))的局部 SEM 形貌与 EDS 图谱

综合前期研究和本文试验结果可知:300 ℃至 600 ℃的热活化处理进一步提升了蛇纹石超细粉体的摩擦学性能,其作用机制与蛇纹石原样粉体相似,即在摩擦表面形成了颗粒增强的多孔氧化物摩擦反应膜和细化的蛇纹石“第三体”颗粒。而镶嵌的颗粒除 Al_2O_3 外,还包括未分解的硅酸铝杂质颗粒及硅酸盐摩擦解理形成的 SiO_2 颗粒,从而使热处理后蛇纹石超细粉体的减摩润滑性能进一步增强。

通常情况下,摩擦表面接触电阻值的大小与添加剂形成的摩擦反应膜的导电性、厚度和完整性等因素密切相关。对于导电性较差或不导电的摩擦反应膜,其电阻值理论上应与膜层厚度和膜层完整性成正比。由图 3 可知:含蛇纹石超细粉体 LP 润滑下表面摩擦反应膜的逐渐生成使接触电阻逐渐增大,随着反应膜生成与磨损间动态平衡的建立,其厚度与完整性趋于稳定,摩擦接触电阻值逐渐平稳。对蛇

纹石原样粉体和 300 ℃热处理后粉体,接触电阻进入稳定的时间分别为 240 s 和 50 s,表明热活化处理后粉体形成摩擦反应膜的时间更短。这可能是由于蛇纹石粉体经适当热处理后,在保持层状结构的同时增大了比表面积,使粉体活性、解理解释氧和对金属摩擦表面的吸附能力增强,有利于摩擦化学反应膜的形成,从而改善了蛇纹石添加剂的摩擦学性能;而热处理温度超过 600 ℃后,蛇纹石超细粉体的晶体结构发生改变,出现了少量镁橄榄石和顽火辉石等硬质颗粒,降低了其摩擦学性能;当处理温度超过 850 ℃后,镁橄榄石与顽火辉石含量增加并产生硬质相,降低其摩擦学性能,加重磨损。

3 结论

a. 蛇纹石超细粉体作为液体石蜡添加剂具有优异的抗磨减摩性能,其减摩润滑机制在于蛇纹石

超细粉体在摩擦表面释放氧原子,形成 SiO_2 和 Al_2O_3 颗粒增强氧化膜和蛇纹石细化颗粒吸附层的复合抗磨、减摩结构。

b. 300 ℃至 600 ℃的适当热处理可在提高粉体活性的同时,保持蛇纹石的层状结构,增强粉体对摩擦表面的吸附能力并促进摩擦表面复合氧化膜的形成,从而进一步改善蛇纹石添加剂的摩擦学性能。

c. 当热处理温度高于 850 ℃后,蛇纹石粉体的层状结构被破坏,由于镁橄榄石和顽火辉石等硬质相的形成,降低了其摩擦学性能。

参考文献:

- [1] Baker H R, Singleterry C R, Solomon E T. Neutral and basic sulfonates: corrosion - inhibiting and acid - deactivating properties [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1954, 46: 1 035 - 1 042.
- [2] Wang F, Bi Q L, Wang X B, *et al.* Sliding friction and wear performance of Ti6Al4V in the presence of surface - capped copper nanoclusters lubricant [J]. Tribology International, 2008, 41: 158 - 165.
- [3] Hernández Battez A, González R, Viesca J L, *et al.* CuO, ZnO_2 and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants [J]. Wear, 2008, 265: 422 - 428.
- [4] Kang X H, Wang B, Zhu L, *et al.* Synthesis and tribological property study of oleic acid - modified copper sulfide nanoparticles [J]. Wear, 2008, 265: 150 - 154.
- [5] Peng Y T, Hu Y Z, Wang H. Tribological behaviors of surfactant - functionalized carbon nanotubes as lubricant additive in water [J]. Tribology Letters, 2007, 25: 247 - 253.
- [6] Radice S, Mischler S. Effect of electrochemical and mechanical parameters on the lubrication behaviour of Al_2O_3 nanoparticles in aqueous suspensions [J]. Wear, 2006, 261: 1 032 - 1 041.
- [7] Kimura Y, Wakabayashi T, Okada K, *et al.* Boron nitride as a lubricant additive [J]. Wear, 1999, 232: 199 - 206.
- [8] Frishberg I V, Kishkoparov N V, Zolotukhina L V, *et al.* Effect of ultrafine powders in lubricants on performance of friction pairs [J]. Wear, 2003, 254: 645 - 651.
- [9] Jin Y S, Li S H, Zhang Z Y, *et al.* In situ mechanochemical reconditioning of worn ferrous surfaces [J]. Tribology International, 2004, 37: 561 - 567.
- [10] Yu Y, Gu J L, Kang FY, *et al.* Surface restoration induced by lubricant additive of natural minerals [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 7 549 - 7 553.
- [11] Shi P J, Xu Y, Yu H L, *et al.* Micro mechanical and tribological properties of auto - reconditioning film in situ generated in presence of inorganic mineral powders on worn metal surfaces [C]. In: Proc Inter Symp on Mater Sci Eng, Taiyuan, China, 2005: 465 - 458.
- [12] Chen W G, Gao Y Z, Zhang H C. Research on heat treatment of the self - repairing additive and its dispersibility [J]. Lubrication Engineering, 2007, 32 (8): 52 - 55, 59 (in Chinese)[陈文刚,高玉周,张会臣. 自修复添加剂的热处理及其分散性研究[J]. 润滑与密封, 2007, 32(8): 52 - 55, 59].
- [13] Yu H L, Xu Y, Shi P J, *et al.* Tribological behaviors of surface - coated serpentine ultrafine powders as lubricant additive [J]. Tribology International, 2010, 43: 667 - 675.
- [14] Lai H Z, Wang S Q, Yu N. Mineralogical characteristics of the thermal treatment products of antigorite from xiuyan, liaoning [J]. Acta Mineralogica Sinic, 2003, 23(2): 124 - 128 (in Chinese)[来红州,王时麒,俞宁. 辽宁岫岩叶蛇纹石热处理产物的矿物学特征[J]. 矿物学报, 2003, 23(2): 124 - 128].
- [15] Tonck A, Martin J M, Kapsa P, *et al.* Boundary lubrication with anti - wear additives: Study of interface film formation by electrical contact resistance [J]. Tribology International, 1979, 12: 209 - 213.
- [16] Zhang M, Wang X B, Fu X S, *et al.* Investigation of the electrical contact resistance between tribo - pairs lubricated by nanoparticle additive [J]. Tribology, 2007, 27(6): 504 - 508 (in Chinese)[张明,王晓波,伏喜胜,等. 含纳米添加剂的润滑体系在摩擦过程中的接触电阻研究[J]. 摩擦学学报, 2007, 27(6): 504 - 508].