

纳米铜添加剂改善钢 铝摩擦副 摩擦磨损性能的研究

于鹤龙, 徐滨士, 许 一, 王晓丽, 刘 谦

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: 采用环块摩擦磨损试验机对比考察了钢 铝摩擦副在液体石蜡与含纳米铜颗粒液体石蜡润滑下的摩擦磨损特性, 研究了对纳米铜添加剂添加量与载荷对其摩擦磨损性能的影响, 通过对磨损表面粗糙度、形貌及其主要元素的能谱分析, 探讨了纳米铜颗粒作为添加剂时钢 铝摩擦副的润滑机制. 结果表明: 含 0.25% 纳米铜颗粒液体石蜡时, 钢 铝摩擦副的摩擦磨损性能最优; 在不同载荷下纳米铜颗粒可以改善铝的摩擦磨损性能, 特别在中等载荷 (50 ~ 125 N) 下, 其抗磨减摩作用更明显; 纳米铜颗粒能够在磨损表面形成一层低剪切强度的铜保护膜, 有效地避免粘着磨损, 同时阻止铝元素向钢表面的转移, 从而显著改善钢 铝摩擦副的摩擦磨损性能.

关键词: 纳米铜颗粒; 钢 铝摩擦副; 润滑油添加剂; 铜保护膜; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2006)05-0433-06

铝及其合金具有密度小、比强度高、耐蚀性、导电性及塑性良好、易于加工成型和锻造各种零件等优点, 已广泛应用于工业各个领域. 然而, 铝及其合金在工程应用中最大的缺点在于耐磨性差和承载能力低. 研究表明^[1], 一些传统的润滑油添加剂由于具有较高的化学活性而不能改善铝的润滑, 相反会因为添加剂中 P 等活性元素的腐蚀作用而增加磨损. 随着铝合金材料的广泛使用, 铝及其合金的润滑已成为摩擦学领域的研究热点^[2,3].

采用有机物对纳米金属颗粒进行表面修饰, 能够提高纳米颗粒在润滑油中的分散稳定性, 同时保持纳米金属颗粒优良的摩擦磨损性能, 可以显著提高铁基材料的减摩耐磨性能, 改善材料表面致密性^[4~8]. 鉴于此, 本文作者采用有机物修饰纳米铜颗粒作为润滑油添加剂, 探讨其对钢 铝摩擦副的减摩耐磨特性.

1 实验部分

1.1 基础油与纳米铜添加剂

试验所用基础油为分析纯液体石蜡 (LP). 其密度为 0.84 g/cm^3 , 运动粘度 $21.49 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40 °C), 粘度指数 117, 闪点 300 °C. 所用纳米铜颗粒采用

KBH_4 液相还原 CuSO_4 的方法制备, 利用油酸与高能球磨的方法对铜颗粒进行表面修饰以提高其亲油性, 采用透射电子显微镜 (TEM) 观察修饰后的纳米铜颗粒, 发现其近似呈椭球形 (图 1), 粒径在 20 ~

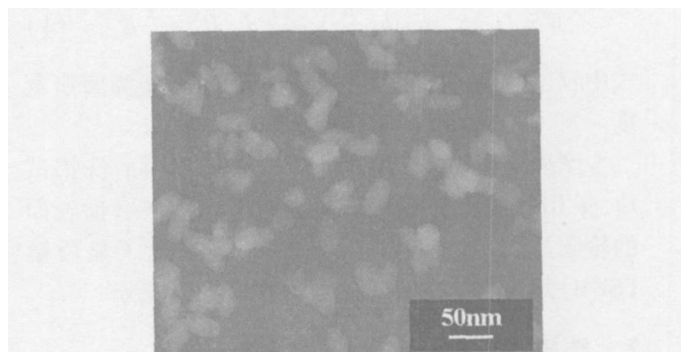


Fig 1 TEM image of Cu nanoparticles

图 1 纳米铜颗粒形貌的 TEM 照片

50 nm 之间, 通过 X 射线衍射仪 (XRD) 分析发现其纯度较高 (见图 2). 将表面修饰的纳米铜颗粒以质量分数为 0.0% ~ 1.0% 添加到基础油中, 经机械球磨与超声波分散后即制得待测试验油样, 以下称为纳米铜添加剂 (n-Cu).

1.2 摩擦磨损性能测试及表面分析

采用 MM-200 型摩擦磨损试验机评价钢 铝摩

基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助 (50235030); 中国人民解放军总装备部“十五”维修技术预先研究资助项目 (2001YY02).

收稿日期: 2005-10-15; 修稿日期: 2005-12-15 联系人于鹤龙, e-mail: hehong_yu@163.com

作者简介: 徐滨士, 男, 1931 年生, 教授, 博导, 中国工程院院士, 目前主要从事纳米表面工程及再制造工程研究.

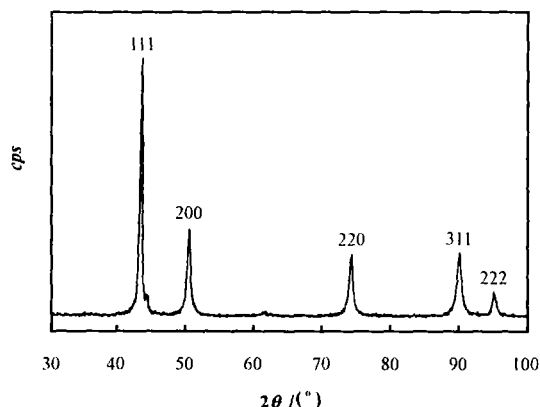


Fig 2 X-ray diffraction pattern of Cu nanoparticles

图 2 纳米铜颗粒的 XRD 图谱

擦副的摩擦磨损性能,上试样为 $30\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times \phi 16\text{ mm}$ 的铝试块,固定不动,硬度 $130 \sim 140\text{HV}$;下试样为以 200 r/min 速度转动的 45° 钢试环,尺寸为 $40\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times \phi 16\text{ mm}$,硬度 210HB ,室温,采用浸油润滑,载荷为 20 N 、 50 N 、 125 N 和 200 N ,磨损时间为 60 min 试验结束后,利用读数显微镜测量铝试块的磨痕宽度(精度 0.01 mm),按下式计算磨损体积损失,并以此评价其磨损率.摩擦系数 μ 由计算机记录,采样间隔 10 s

$$W = L \left[2R^2 \arcsin\left(\frac{d}{2R}\right) - \frac{1}{2}d \sqrt{R^2 - \frac{1}{4}d^2} \right] \quad (1)$$

式中: L 为铝试块厚度; R 为钢试环半径; d 为磨痕宽度.

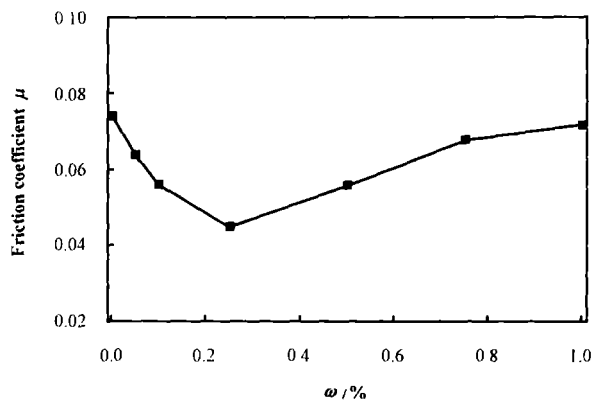
摩擦磨损试验结束后,用石油醚超声清洗铝试块.采用表面粗糙度轮廓仪测试不同试块磨损表面的轮廓与粗糙度,用带有 EDS 的扫描电子显微镜 (SEM) 观察铝试块磨痕表面形貌及微区成分.

2 结果与讨论

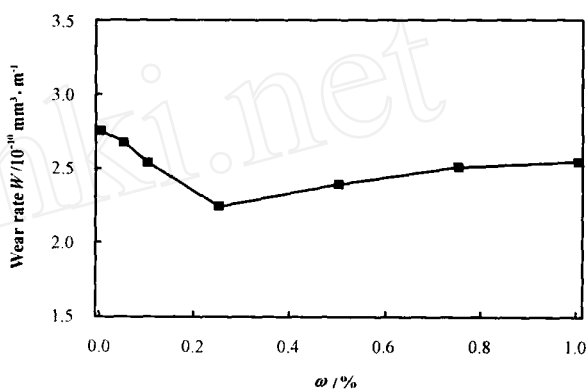
2.1 纳米铜对钢-铝摩擦副摩擦磨损特性影响

图 3 所示为在含不同质量分数纳米铜添加剂的液体石蜡润滑下,钢-铝摩擦副的摩擦系数和铝块体积磨损率.可以看出:当添加量小于 0.25% 时,摩擦系数与铝块的体积磨损率均随添加量增大显著降低;在添加量为 0.25% 时,相应的摩擦系数与磨损率达到最小值;当添加量超过 0.25% 时,摩擦系数与铝块磨损率随添加量增大而升高,且摩擦系数变化较大,铝块体积磨损率变化较小.以上结果表明,纳米铜添加剂在低浓度时能够显著改善钢-铝摩擦副的摩擦磨损性能.

图 4 所示为在 LP 与纳米铜添加剂润滑下,钢-



(a) Friction coefficient



(b) Wear rate of aluminum

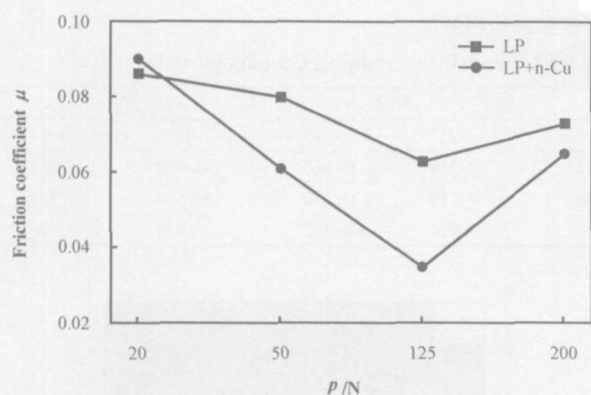
Fig 3 Variation of friction coefficient and wear rate for concentration of Cu nanoparticles

图 3 含不同添加剂液体石蜡润滑下钢-铝摩擦副的摩擦系数和铝块体积磨损率的变化情况

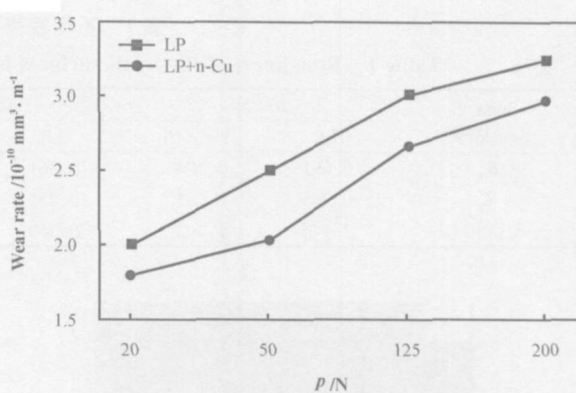
铝摩擦副的摩擦系数和铝块体积磨损率随载荷变化的关系曲线.可见,当载荷为 20 N 时,纳米铜添加剂的摩擦系数略大于相同条件下的 LP,说明纳米铜添加剂没有起到减摩作用;随着载荷增加,纳米铜添加剂的摩擦系数逐渐减小,并小于相同条件下 LP 的摩擦系数,载荷为 50 N 、 125 N 和 200 N 时的摩擦系数同 LP 相比分别降低了 23.8% 、 44.5% 和 11.0% ,LP 与纳米铜添加剂润滑下铝试块磨损率均随载荷增加而增大.但在同一载荷下,纳米铜添加剂润滑下铝试块的磨损率明显小于 LP 润滑下的磨损率,说明纳米铜添加剂能够显著改善铝的磨损性能,特别是在中等载荷 ($50 \sim 125\text{ N}$) 下的抗磨作用更明显.

2.2 磨痕表面分析

图 5 给出了载荷为 125 N 时 LP 润滑下铝试块磨痕表面形貌的 SEM 照片.可以看出,LP 润滑下的磨痕表面存在大量划痕,并出现了粘着现象.随着载荷的增大,摩擦表面的划痕变宽、加深,粘着严重,主要的磨损形式为磨粒磨损与粘着磨损;而纳米铜添



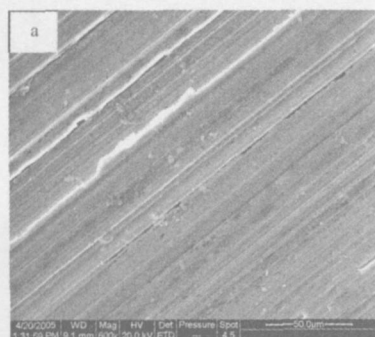
(a) Friction coefficient



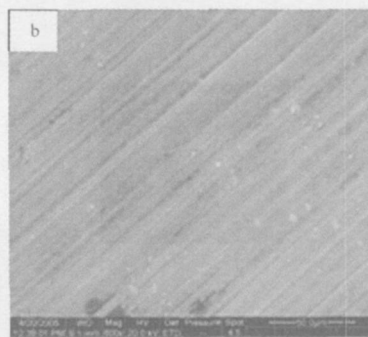
(b) Wear rate of aluminum

Fig 4 Variation of friction coefficient and wear rate of aluminum for different applied loads

图 4 不同载荷下钢-铝摩擦副的摩擦系数和铝块体积磨损率的变化情况



(a) LP



(b) LP + n-Cu

Fig 5 SEM images of aluminum lubricated by LP and LP containing Cu nanoparticles

图 5 含纳米铜添加剂 LP 润滑下铝试块磨痕表面形貌的 SEM 照片

剂润滑下的摩擦表面划痕和擦伤相对较轻,磨损状况随载荷的变化不大。

图 6 所示为 200 N 时 LP 与含纳米铜添加剂 LP

润滑下的磨损表面较粗糙,微突体尺寸较大;而含纳米铜添加剂的 LP 润滑下磨损表面较为光滑、平整,微突体的尺寸较小。

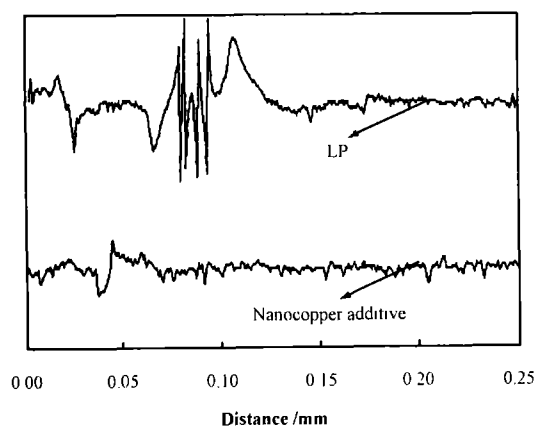


Fig 6 Surface profile of aluminum under different lubricating conditions

图 6 载荷 200 N 时不同润滑条件下铝试块磨痕表面轮廓曲线

润滑下铝试块磨痕表面轮廓曲线。可以看出:在 LP

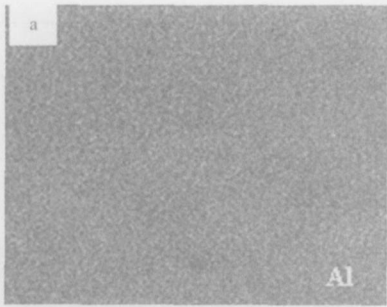
从表 1 列出的不同载荷下铝试块磨痕表面粗糙度值可见,同 LP 润滑相比,含纳米铜添加剂 LP 润滑下的磨损表面更加光滑, R_a 、 R_q 与 R_z 值明显减小 (R_a 代表轮廓高度的算术平均值, R_q 代表轮廓高度的均方根值, R_z 代表 10 个峰谷高度的算术平均值),当载荷分别为 20 N、50 N、125 N 和 200 N 时的 R_a 值分别减小 35.3%、25.1%、55.1% 和 27.1%,这与其磨损性能结果相一致,说明纳米铜颗粒能够显著改善钢-铝摩擦副的磨损性能,同时改善材料的表面形貌。

图 7 所示为含纳米铜添加剂 LP 润滑下,铝试块磨痕表面元素的 EDS 分析结果。可以看出,磨痕表面除了有摩擦副材料铝元素以外,还分布了一定且较均匀 (约 4%) 的铜元素,说明在摩擦过程中,润滑油中的纳米铜颗粒能够沉积在磨损表面而形成保护膜。图 8 给出了 LP 与含纳米铜添加剂 LP 润滑下

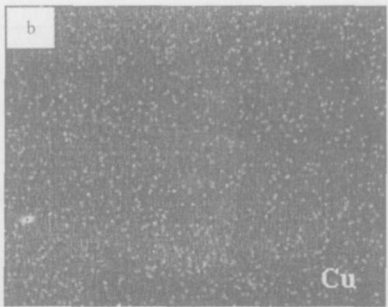
表 1 不同载荷下铝块磨痕表面的粗糙度

Table 1 Roughness of the worn surfaces lubricated by LP and LP containing Cu nanoparticles

Surface Roughness	200 N		125 N		50 N		20 N	
	LP	LP + n-Cu	LP	LP + n-Cu	LP	LP + n-Cu	LP	LP + n-Cu
R_a	0.691	0.504	0.361	0.162	0.219	0.164	0.408	0.264
R_q	0.935	0.705	0.455	0.218	0.219	0.230	0.534	0.383
R_z (ISO)	2.146	1.102	0.560	0.348	0.824	0.446	0.810	0.606



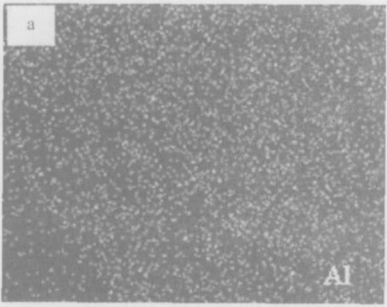
(a) Al



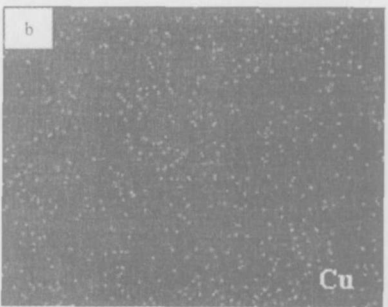
(b) Cu

Fig 7 DES analysis of aluminum lubricated by LP containing Cu nanoparticles

图 7 纳米铜添加剂润滑下铝试块磨痕表面 Al 和 Cu 元素面分布



(a) Distribution of Al on worn steel lubricated by LP



(b) Distribution of Cu on worn steel lubricated by LP containing Cu nanoparticles

Fig 8 EDS analysis of steel under different lubricating conditions

图 8 不同润滑条件下钢试环磨痕表面典型元素面分布情况

钢试环磨痕表面元素的面分布情况. 可见,在 LP 润滑下, 45[#]钢试环表面存在大量铝元素 (相对含量约 10%). 45[#]钢主要组成元素为铁, 铝元素的存在说明钢-铝摩擦副在对磨过程中, 由于钢-铝之间存在较大的固溶度, 致使铝试块中的铝元素向钢表面发生转移, 从而加剧了铝的磨损^[11]; 而在含纳米铜添加剂 LP 润滑下, 钢试环表面未发现铝元素, 但存在少量铜元素 (相对含量约为 1.5%). 说明在钢试环表面形成了一定厚度的铜保护膜.

上述分析表明, 当钢-铝材料对磨时, 铝元素能够向钢表面转移从而加剧铝的磨损. 润滑油中纳米铜颗粒的加入能够通过磨损表面形成一层保护膜而防止微突体的直接接触, 阻止铝元素向钢表面的转移, 减轻粘着磨损. 研究表明^[9], 纳米铜在磨损表

面形成的保护膜主要由铜单质构成, 且具有较低的剪切强度, 因此能够降低摩擦和磨损.

纳米铜颗粒的熔点低, 在一定的压力和温度作用下, 能够在磨损表面铺展成膜. 铜保护膜的存在一方面阻止了铝元素向钢表面的迁移, 另一方面防止微突体直接接触, 从而改善铝的摩擦磨损性能. 同时, 在摩擦过程中存在铜保护膜的动态平衡^[10,11], 即当成膜作用占优势时, 纳米铜添加剂表现出良好的抗磨性能; 反之, 抗磨性能不理想. 在低载荷时, 由于接触压力与温度较低, 因此铜颗粒不能形成有效的保护膜. 相反, 纳米颗粒的存在会破坏 LP 所形成润滑油膜的完整性及连续性, 引起油膜局部扰动, 使摩擦系数增大. 因此, 纳米铜在低载荷时对钢-铝摩擦副没有减摩作用. 另外, 由于

载荷低,近似球形的纳米铜颗粒仍能保持一定的刚性,从而将磨损表面有效隔开而降低磨损;随着载荷增加,摩擦微接触区的压力与温度逐渐升高,纳米铜在高温高压的作用下铺展成膜,并在中等载荷下表现出了良好的抗磨减摩性能。在高载荷时,由于磨损加重,造成纳米铜颗粒所形成的铜保护膜很快被磨去,致使润滑效果同中等载荷相比稍差。

3 结论

a 表面修饰的纳米铜颗粒作为润滑油添加剂能够改善 45#钢与铝合金材料配副时的摩擦磨损性能,当含 0.25%纳米铜添加剂液体石蜡润滑时,45#钢-铝合金摩擦副的摩擦磨损性能最佳,在不同载荷条件下可以改善铝的摩擦磨损性能,特别是在中等载荷(50~125 N)下的抗磨减摩作用更明显。

b 纳米铜颗粒能够在磨损表面形成一层铜保护膜,防止微突体的直接接触,同时阻止了铝元素向钢表面的转移,从而降低了铝的摩擦磨损。

参考文献:

- [1] Wan Y, Xue Q J, Liu W M. Tribological behavior of lubricating oil additives in lubricated aluminum-on-steel contact[J]. Wear, 1996, 196: 87-91.
- [2] 扈艳红,刘维民. 脂肪醇对铝-钢摩擦副的润滑作用研究[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(1): 73-75.
Hu Y H, Liu W M. Investigation of aliphatic alcohols as lubricating additives for aluminum-on-steel contact[J]. Tribology, 2000, 20(1): 73-75.
- [3] 夏延秋,刘维民,薛群基. 直链脂肪酸与直链脂肪醇混合对钢-钢和钢-铝摩擦副摩擦磨损性能的影响研究[J]. 润滑与密封, 2001, (2): 28-31.
Xia Y Q, Liu W M, Xue Q J. Antiwear and friction reduction properties of straight chain acid and straight chain alcohol as lubricating additive for steel/steel and steel/aluminum[J]. Lubrication Engineering, 2001, (2): 28-31.
- [4] 周静芳,张治军,王晓波,等. 油溶性铜纳米微粒作为液体石蜡添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 20(2): 124-126.
Zhou J F, Zhang Z J, Wang X B, et al. Investigation of the tribological behavior of oil-soluble Cu nanoparticles as Additive in liquid paraffin[J]. Tribology, 2004, 20(2): 124-126.
- [5] 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 W M. Application of nanoparticles in lubricants[J]. Tribology, 2003, 23(4): 265-267.
- [6] 于伟,傅洵. 含纳米银有机流体的制备及其摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(5): 425-428.
Yu W, Fu X. Preparation and tribological behavior of organic fluid containing silver nanoparticles[J]. Tribology, 2003, 23(4): 265-267.
- [7] 党鸿辛,赵彦保,张治军. 铋纳米微粒添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(2): 185-187.
Dang H X, Zhao Y B, Zhang Z J. Tribological properties of Bi nanoparticles as additive in liquid paraffin[J]. Tribology, 2004 24(2): 185-187.
- [8] 陈洪杰,李志伟,胡彬彬,等. Bi-Pb-Sn-Cd四元合金纳米微粒的制备及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 169-172.
Chen H J, Li Z W, Hu B B, et al. Preparation of Bi-Pb-Sn-Cd nanoalloy particles and its tribological properties as an additive in liquid paraffin[J]. Tribology, 2005, 25(2): 169-172.
- [9] 马剑奇,王小波,付兴国,等. 油溶性 Cu纳米微粒作为 15W/40 柴油机油添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(2): 134-137.
Ma J Q, Wang X B, Fu X G, et al. Investigation of the tribological properties of oil-soluble Cu nanoparticles as additive in CD 15W/40 diesel engine oil[J]. Tribology, 2004, 24(2): 134-137.
- [10] Tarasov S, Kolubaev A, Belyaev S, et al. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil[J]. Wear, 2002, 252: 63-69.
- [11] Yu H L, Xu B S, Xu Y, et al. Design for in-situ repair of wear-out-failure parts by environment-friendly nanocopper additive[J]. Journal of central south university of technology, 2005. 12(S2): 215-220.

Friction and Sliding-wear Behavior of Steel-Aluminum Tribopair Improved by Nanocopper Additive

YU He-long, XU Bin-shi, XU Yi, WANG Xiao-li, LIU Qian

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

Abstract: Friction and wear properties of steel against aluminum were evaluated on a ring-on-block tribotester. The tests were carried out under lubrication of liquid paraffin (LP) alone and liquid paraffin containing oleic acid surface-modified Cu nanoparticles. Effects of concentration and load on the tribological properties of Cu nanoparticles were investigated. LP containing 0.25% Cu nanoparticles exhibited the best tribological properties and good wear resistance and friction reduction at different loads, especially at applied loads between 50 N and 125 N. Thin copper film formed and spread out on metal surface, which provided low shear strength, prevented transfer of Al to steel surface and reduced friction and wear.

Key words: Cu nanoparticles, steel/aluminum tribopair, lubricating oil additive, Cu protective film, friction and wear behavior

Author: XU Bin-shi, male, born in 1931, Professor, Member of Chinese Academy of Engineering, e-mail: xubinshi@vip.sina.com