

苯甲酸 / 硬脂酸钛基润滑脂
摩擦磨损性能研究

陈继国, 曲建俊

(哈尔滨工业大学 机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 在实验室制备出苯甲酸 / 硬脂酸钛基润滑脂, 考察了复合钛基润滑脂的摩擦磨损性能及承载能力, 并与成品锂基和脲基润滑脂进行对比, 利用扫描电子显微镜观察钢球的磨斑表面形貌, 并用 X 射线光电子能谱仪分析钢球磨斑表面主要元素的化学状态. 结果表明, 复合钛基润滑脂具有较好的减摩耐磨性能和极压承载能力, 其摩擦系数与锂基、脲基润滑脂相当, 磨斑直径与锂基润滑脂接近, 略高于脲基润滑脂的磨斑直径, 极压承载能力低于脲基, 与锂基相同. 在复合钛基润滑脂润滑下, 钢球的主要磨损特征为轻微的黏着磨损, 其减摩抗磨机制为在摩擦表面生成含钛元素的化学沉积膜.

关键词: 复合钛基润滑脂; 硬脂酸; 苯甲酸; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117. 2

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595 (2008) 04-0372-05

目前, 生物降解润滑脂大多使用钙皂和锂皂. 20 世纪 90 年代, 印度学者成功研制出新型生物降解稠化剂复合钛皂^[1], 从复合钛基润滑脂的基础油、生态毒性、外场试验、生物降解性能^[2,3]等多方面进行了研究, 并已在工业中得到应用^[4]. 复合钛基润滑脂具有良好的剪切可逆性、高低温性、极压抗磨性、防锈性、无毒性、可生物降解性、与其他脂的相容性等优点, 特别是良好的环境友好特性, 引起了美国和日本等国家的关注.

国内有关复合钛基润滑脂的研究较少, 且主要集中在环境友好润滑油及添加剂^[5~7]方面, 针对添加剂^[8,10]和纳米颗粒^[9]对润滑脂摩擦磨损性能的影响进行了探索. 早在 1996 年, 张东等^[11]介绍了国外复合钛基润滑脂的研究情况. 近几年, 陈惠卿^[12]、李

素^[13]等详细报道了这种新型润滑脂在国外的研究和工业应用情况. 但是, 采用复合钛基润滑脂的研究和生产还少见报道.

本文采用小样调制釜自制不含添加剂的苯甲酸 / 硬脂酸钛基润滑脂, 研究复合钛基润滑脂与成品锂基润滑脂和脲基润滑脂的性能差异, 评价复合钛基润滑脂的摩擦学特性, 探讨复合钛基润滑脂的润滑机制, 旨在开发一种新型环境友好润滑脂.

1 实验部分

1.1 材料及试样的制备

苯甲酸 / 硬脂酸钛基润滑脂由 650SN 基础油、硬脂酸、苯甲酸、钛酸酯等组成, 主要材料见表 1.

采用小样调制釜, 按照图 1 制备工艺流程, 将部

表 1 主要材料

Table 1 Major raw materials

	Molecular weight	Purity / %	Grader	Origin
Stearic acid	284. 47	-	Analytic pure	Domestic product
Benzoic acid	122. 12	99. 5	Analytic pure	Domestic product
Titanium (IV) isopropoxide	284. 2	17	Analytic pure	Domestic product

分基础油、苯甲酸和硬脂酸混合, 全部溶解后加入钛

酸酯, 在搅拌下进行皂化反应, 完成后加入一定量

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 资助项目 (2007CB607602).

收稿日期: 2007-12-29; 修回日期: 2008-04-28; 联系人曲建俊, e-mail: qujianjun@hit.edu.cn

作者简介: 曲建俊, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 博导, 目前主要从事超声波马达、摩擦学功能材料及环境友好润滑剂的研究.

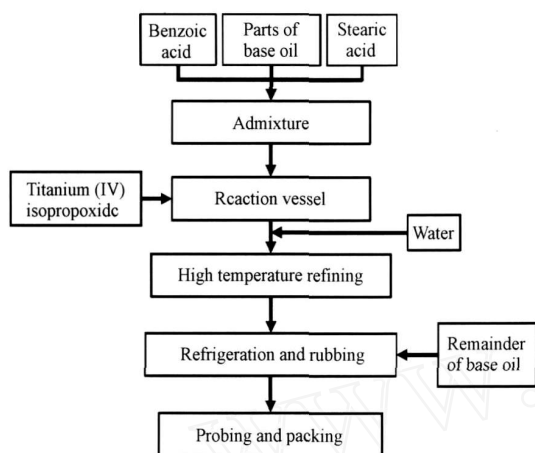


Fig 1 Process flow diagram of titanium complex grease

图 1 复合钛基润滑脂的制备工艺流程图

水,恒温 10 min,然后将釜内物以 28 /h 的速率升温至 200 ~ 210 ,保持搅拌状态,恒温 5 min,加入剩余基础油,降至室温后研磨 3 次,即得浅褐色苯甲酸 硬脂酸钛基润滑脂。

1.2 表面分析

采用 PHI-5700 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 鉴定钢球磨斑表面主要元素的化学状态,所用激发源为 Al K α (1 486.6 eV),以污染碳 (C_{1s} 为 284.6 eV) 为内标。

1.3 摩擦磨损性能评价

采用厦门试验机厂产 SQ- 型四球摩擦磨损试验机评价苯甲酸 硬脂酸钛基润滑脂的摩擦磨损特性。试验条件为:载荷 392 N,转速 1 450 r/min,试验时间 60 min,室温。所用钢球为二级 GCr15 轴承钢钢球,直径 12.7 mm,硬度为 HRC59 ~ 61,符合 GB 308 标准,每次试验前在丙酮中超声波清洗 30 min,记录摩擦力矩并由此计算摩擦系数 μ ,用精度 0.005 mm 的光学显微镜观测钢球的磨斑直径,并取 3 次测量结果的平均值作为磨损量。

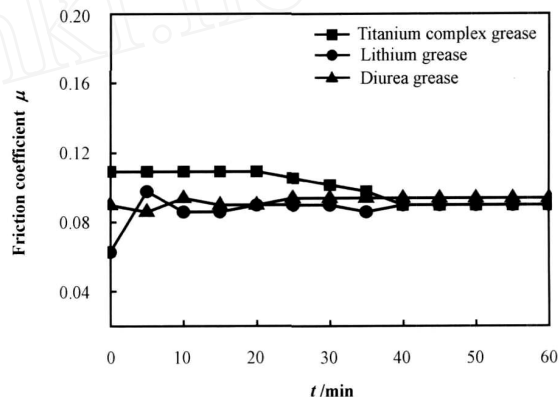
采用日本 S-570 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察钢球的磨斑表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 摩擦磨损性能

图 2 所示为锂基润滑脂、脲基润滑脂和复合钛基润滑脂润滑下钢球的摩擦磨损性能。可见,在初始阶段,复合钛基润滑脂的摩擦系数略高于锂基润滑脂和脲基润滑脂,这是由于复合钛基润滑脂不含抗氧化剂和摩擦系数稳定剂。复合钛基润滑脂的摩擦系数稳定值 ($\mu = 0.090$) 与锂基润滑脂 ($\mu = 0.090$)

相同,小于脲基润滑脂的摩擦系数 ($\mu = 0.094$)。而复合钛基润滑脂的磨斑直径 (0.82 mm) 略大于锂基润滑脂的磨斑直径 (0.80 mm),且二者均大于脲基润滑脂的磨斑直径 (0.46 mm),其原因在于在长时间摩擦过程中,复合钛基润滑脂局部氧化。同时,复合钛基润滑脂和锂基润滑脂的最大无卡咬负荷 (p_B 值为 600 N) 相同,脲基润滑脂则可达 1 000 N。通过以



(a) Variation of friction coefficient with time

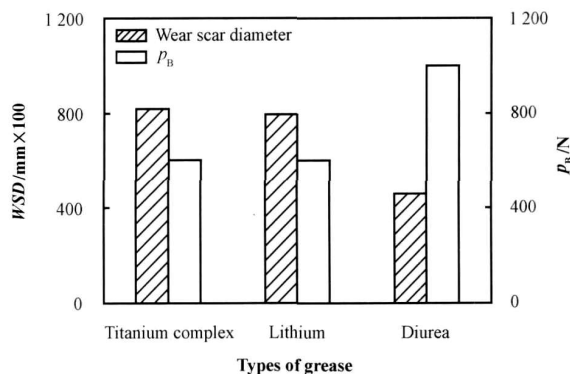
(b) Variation of wear scar diameter and p_B with types of grease

Fig 2 Tribological properties of balls lubricated with 3 greases

图 2 三种润滑脂的摩擦磨损性能

上对比分析认为,复合钛基润滑脂具有良好的润滑性能以及极压承载能力。

2.2 磨损机制分析

图 3 所示为锂基润滑脂、脲基润滑脂和复合钛基润滑脂润滑下钢球的磨斑表面形貌 SEM 照片。可见,用锂基润滑脂润滑时钢球磨损表面出现擦伤,黏着磨损较为严重 [见图 3(a)],而用复合钛基润滑脂润滑时,钢球磨损表面光滑平整,擦伤较为轻微,没有严重的黏着磨损且磨痕宽度较小 [见图 3(c)],这与其较好的减摩效果相一致。相对而言,用脲基润滑脂润滑时钢球磨损较轻,且无明显划痕和擦伤迹象 [见图 3(b)]。

表 2 和图 4 是在复合钛基润滑脂润滑下钢球磨

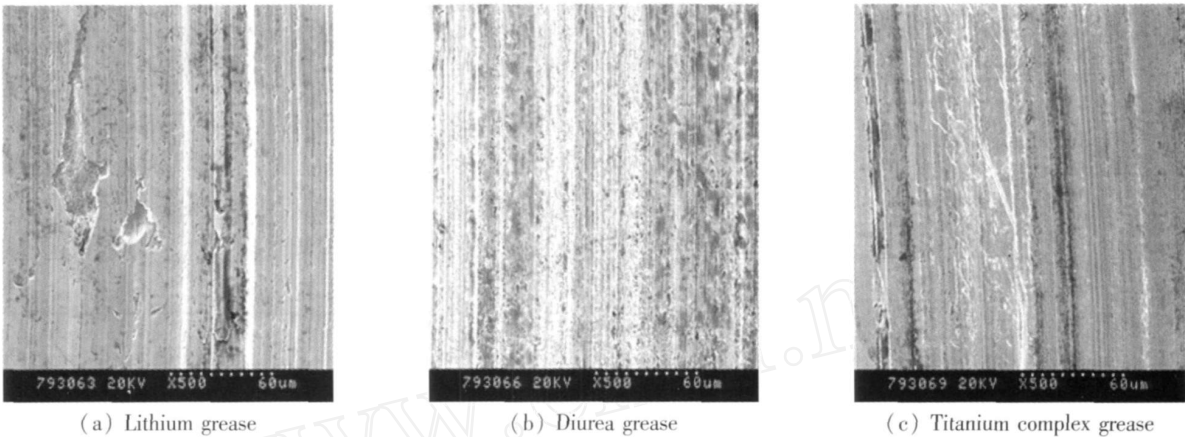


Fig 3 SEM morphologies of wear scar of steel ball
图 3 三种润滑脂润滑下钢球的磨斑表面形貌

表 2 磨斑表面相对原子含量

Table 2 Relative atomic concentration on the wear scar

Sputter times <i>t</i> /s	Relative atomic concentration /%				
	C _{1s}	O _{1s}	Fe _{2p}	Ti _{2p}	N _{1s}
0	57.64	32.08	5.40	3.48	1.40
60	33.53	41.06	18.35	6.69	0.38
120	29.56	39.63	23.77	7.03	0.00

痕表面 XPS图谱.可见,钢球磨痕表面 C_{1s}电子结合能为 284.6 eV、286.2 eV 和 288.8 eV [图 4(a)], 属于润滑脂的 C-H、C=O 和 COO—,表明润滑脂分子在钢球表面发生了吸附.钢球磨痕表面 Fe_{2p}的电子结合能为 710.5 eV [图 4(b)], 属于 Fe₂O₃,表明钢球表面生成铁的氧化物,而从表 2 可见钢球表面的 Fe 含量很低,表明在钢球表面形成了良好的润滑膜.位于 458.6 eV [图 4(e)] 的 Ti_{2p} 归属于双酸钛皂中的 Ti 元素,在摩擦过程中生成的二氧化钛,表明 Ti 经由摩擦过程向基体铁发生了渗透.钢球磨痕表面 N_{1s}的电子结合能为 399.9 eV [图 4(c)],表明含 N 元素的污染源吸附于钢球表面.在 O_{1s}的 XPS 图谱 [图 4(d)] 中,位于 530.1 eV 处的 O_{1s}峰归属于铁氧化物中的氧,这与图 4(b)中 710.5 eV 处 Fe_{2p}的化学状态相适应^[14].可见复合钛基润滑脂分子在摩擦过程中极易吸附于摩擦表面并形成吸附膜而起到润滑作用.

从表 2 可见,N 的特征峰在溅射 1 min 后强度已较弱,说明含 N 元素的污染源主要以吸附形式存在于磨斑表面,但溅射 2 min 后其含量为 0%,同时也说明氮元素活性较低,较难渗入金属深层.O 元素的特征峰强度在溅射 1 min 后变化不大,说明 O 元素发生了摩擦化学反应并向金属基体扩散.Fe 元素

的特征峰强度在溅射 1 min 后较溅射前明显增强,说明磨斑表面被有机薄膜包裹.C 元素在溅射 1 min 后明显减弱,表明润滑脂分子中的 C 在钢球表面发生了吸附.Ti 的特征峰值强度在溅射 1 min 后显著增强,说明 Ti 在摩擦过程中发生了摩擦化学反应并生成含 Ti 的摩擦化学沉积膜,从而减少了钢球的摩擦磨损.由深度剖析结果推测,复合钛皂中的 Ti 以及氧元素参与形成的氧化钛沉积膜起到了良好的抗磨作用.

此外还发现,复合钛基润滑脂皂分子在摩擦表面具有较好的吸附作用,容易在摩擦表面形成物理吸附膜而将摩擦表面分开.

3 结论

a 复合钛基润滑脂具有较好的润滑性能和极压承载能力,其摩擦系数与成品锂基和脲基润滑脂的摩擦系数相当,而钢球的磨斑直径与锂基润滑脂相同,高于脲基润滑脂的磨斑直径,极压承载能力低于脲基,与锂基相同.

b 钢球的磨损形式主要表现为轻度的黏着磨损,优于锂基脂.这是由于复合钛基润滑脂在金属表面发生了摩擦化学反应并生成含钛元素的化学沉积膜和以有机物为主的边界润滑膜,阻止了摩擦副金

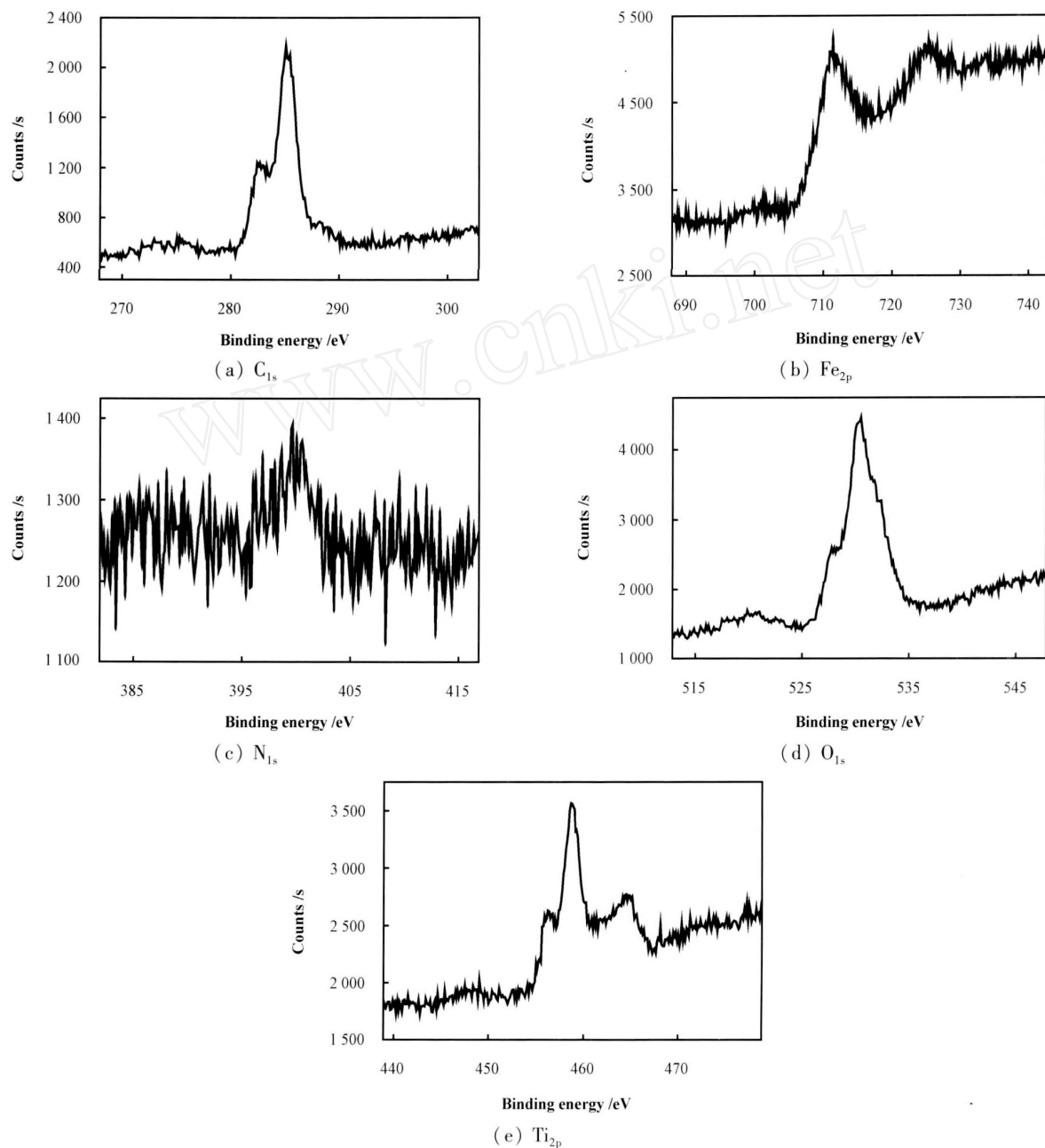


Fig 4 XPS spectra of typical elements on wear scar of steel ball lubricated with titanium complex grease

图 4 复合钛基润滑脂润滑下磨斑表面的 XPS 图谱

属表面的直接接触,从而起到了较好的减摩抗磨效果.

参考文献:

- [1] Anoop Kumar E, Sayanna A S, Verma, *et al* A new generation high performance titanium complex grease[J]. NLGI Spokesman, 1994, 58(1): 25-30.
- [2] Anoop Kumar, Nagar S C, Mittal B D, *et al* Titanium complex grease for girth gear applications[J]. NLGI Spokesman, 1999, 63(6): 15-19.
- [3] Anoop Kumar, Mittal B D, Singh M P, *et al* Ecofriendly titanium complex grease[J]. NLGI Spokesman, 1997, 61(8): 22-28.
- [4] Anoop Kumar, Nagar S C. Enhancing further performance properties of titanium complex grease[J]. NLGI Spokesman, 1998, 62(6): 20-27.
- [5] Zhan W Q, Song Y P, Ren T H, *et al* The tribological behavior of some triazine-dithiocarbamate derivatives as additives in vegetable oil[J]. Wear, 2004, 256: 268-274.
- [6] Wang B, Tao D H. Rheological and tribological characteristics of the synthesized lubricants derived from vegetable oils[J]. Journal of Shanghai University (English edition), 2005, 9(5): 462-465.
- [7] 王晓丽,徐滨士,许一,等. 纳米铜润滑油添加剂的摩擦磨损特性及其机理研究[J]. 摩擦学学报, 2007, 27(3): 235-240.

- Wang X L, Xu B S, Xu Y, *et al* Study on friction and wear behavior and mechanism of nano-Cu additive in lubrication oils[J]. Tribology, 2007, 27(3): 235-240.
- [8] Zhang Z F, Liu W M, Xue Q J. Tribological properties and lubricating mechanisms of the rare earth complex as a grease additive[J]. Wear, 1996, 194: 80-85.
- [9] 刘维民. 纳米颗粒及其在润滑油脂中的应用[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.
- [10] Hu J Q, Zhu H Q, Wang L, *et al* Study on tribological properties and action mechanism of organic cadmium compound in lubricants[J]. Wear, 2005, 259: 519-523.
- [11] 张东, 许贤. 钛基复合脂 极具潜力的高性能产品[J]. 军用航油(国外部分), 1996, (2): 8-11.
- Zhang D, Xu X. Titanium complex grease: A product of high potential[J]. Military Navigating Oil(Abroad). 1996, (2): 8-11.
- [12] 陈惠卿, 王晓航. 复合钛基润滑脂发展现状[J]. 润滑油, 2003, 18(1): 17-20.
- Chen H Q, Wang X H. Development present status of the complex titanium base grease[J]. Lubricating Oil, 2003, 18(1): 17-20.
- [13] 李素. 复合钛基润滑脂的诞生、性能及应用[J]. 润滑油, 2005, 20(6): 16-18.
- Li Su. The naissance, performance and application of Ti-complex grease[J]. Lubricating Oil, 2005, 20(6): 16-18.
- [14] Libo Wang, Bo Wang. Tribological investigation of CaF_2 nanocrystals as grease additives[J]. Tribology International, 2007, 40: 179-185.

Friction and Wear Properties of Benzoic Acid/Stearic Acid Titanium Complex Grease

CHEN Ji-guo, QU Jian-jun

(School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Benzoic acid/Stearic acid titanium complex grease was prepared in laboratory. Tribological properties and load-carrying capacity of the titanium grease were evaluated with a four-ball tester. Friction and wear behavior of the titanium grease were compared with that of lithium grease and diurea grease. Morphology of wear scar of steel ball was observed using SEM. Chemical states of typical elements on the wear scar of steel ball were analyzed by means of the XPS. The titanium grease exhibited preferable properties of anti-wear and friction reduction and good load-carrying capacity. Friction coefficient and wear scar diameter of steel ball lubricated with the titanium grease were similar to that of lithium grease. Compared with diurea grease, friction coefficient of the titanium grease was slow and stable, but wear scar diameter of the titanium grease was slightly higher than it. Load-carrying capacity of the titanium grease was lower than diurea grease, and same as lithium grease. The main wear mechanism of steel ball was slight adhesive wear. The reason that adhesive wear was slowed down was that titanate chemical sediment occurred on surface of the steel ball.

Key words: titanium complex grease, stearic acid, benzoic acid, friction and wear behavior

Author: QU Jian-jun, male, born in 1962, Ph. D., Professor, e-mail: qujianjun@hit.edu.cn