

纳米 Cu 添加剂润滑摩擦表面分析

Analysis of Friction Surface Lubricated with Nano-Cu Additive

刘 谦, 徐滨士, 许 一, 李 新, 史佩京, 于鹤龙
(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)

LIU Qian, XU Bin-shi, XU Yi, LI Xin, SHI Pei-jing, YU He-long
(National Key Laboratory for Remanufacturing,
Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

摘要: 利用 T-11 摩擦磨损实验机进行了用纳米铜添加剂润滑的摩擦磨损实验, 利用光学显微镜和扫描电镜对摩擦表面进行了形貌分析, 利用能谱仪进行了磨痕表面元素分析。结果表明, 磨痕表面形成了富含 Cu 元素的表面膜, 静止上试样的磨痕表面比运动的下试样表面形成的薄膜厚, 在摩擦表面有原始微损伤(磨削沟槽)的部位边缘有明显的 Cu 元素沉积, 而在沟槽的底部没有 Cu 元素。分析认为摩擦使得表面金属活化, 不断产生新鲜金属表面, 有利于润滑剂中的纳米 Cu 与金属结合形成表面膜。

关键词: 纳米 Cu; 表面分析; 成膜机理

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2005) 02-0013-04

Abstract: The wear test was carried out on a T-11 ball-on-plate friction and wear tester made in Poland. The material of the upper sample is GCr15 and the counterpart is AISI-1045 steel. The morphologies of the worn surfaces of the samples were observed on optical microscope and scanning electron microscope, while the elemental distributions on the worn surfaces were determined by means of electron microprobe analysis. As the results, a film mainly made of Cu was formed on the worn surface. The film on the surface of the still upper sample was thicker than the film formed on the revolving counterpart. At the edge of the groove of the worn surface made by the milling before test, Cu element was observed obviously, but there was no any Cu element in the bottom of the groove. A possible action mechanism of the film was suggested. The friction movement could induce reactivity of the metal and continuously produced activation surface. It benefited formation of the film formed by nano-Cu in lubricant on the worn surface.

Key words: nano-Cu; surface analysis; mechanism of film formed

磨损是机械零件失效的三大原因(磨损、腐蚀和断裂)之一。近年来中国的研究工作者提出了摩擦磨损表面自适应、自修复的设想, 纳米材料的发展为这一目标的实现提供了新的途径^[1]。由于纳米材料具有比表面积大、高扩散性、易烧结性、熔点降低等特性, 因此以纳米材料为基础制备的新型润滑材料应用于摩擦系统中, 将以不同于传统载荷添加剂的作用方式起到减摩抗磨作用。这种新型润滑材料不仅可以在摩擦表面形成一层易剪切的薄膜, 降低摩擦系数, 而且直接吸附到零件的划痕或微坑处, 或通过摩擦化学反应产物对摩擦表面进行一定程度的填补和修复, 起到自修复作用^[2-4]。微纳米软金属颗粒添加剂是研究的热点之一, 在抗磨减摩性能和自修复方面取得了明显的效果^[5-9]。前人在自修复研究方面的研究工作主要集中在摩擦学性能的研究上, 针对纳米颗粒的润滑抗磨和自修复的作用机制, 人们提出了纳米颗粒在摩擦

力作用下的微滚动及在磨损表面形成沉积润滑膜的主要观点, 此外也有人提出了纳米颗粒在摩擦力作用下渗入材料晶格内部从而起到强化和修复作用的观点。由于超薄润滑膜和修复膜的原位分析表征手段的欠缺, 上述关于自修复添加剂作用机理的不同观点均缺乏直接的实验证据, 各种机理还不够完善, 需要继续加以验证和完善。本研究对纳米 Cu 添加剂润滑的摩擦表面进行了分析, 指出纳米 Cu 添加剂能够在摩擦表面形成润滑膜, 对其形成机理进行了讨论。

1 实验部分

实验使用波兰产 T-11 球盘式摩擦磨损实验机进行。实验温度为室温, 上试件选用 $\phi 6.35\text{mm}$ 的 GCr15 钢球, 硬度为 61~63HRC; 下试样为普通 45[#] 钢, 尺寸为 $\phi 25.4\text{mm} \times 6.0\text{mm}$, 硬度为 210HB。实验的下试

样表面采用磨床磨削处理。实验前试样用丙酮超声清洗 10min。润滑剂选用含有纳米 Cu 的减摩自修复润滑剂。实验载荷采用 45N; 线速度为 0.4m/s; 转速为 382r/min; 实验时间为 750, 3600, 7200s, 分别编号为 1[#], 2[#], 3[#]。摩擦系数通过计算机连续记录摩擦力矩, 并根据下列公式计算得到摩擦系数 $f = F/P$, 其中 F 为摩擦力; P 为实验载荷。

对实验后的试样表面进行观察分析。摩擦表面观察分析采用 OLYMPUS 光学显微镜和 Quant 200 型扫描电镜, 用 GENESIS 型 X 射线能谱分析仪进行摩擦表面元素分析。

2 实验结果与讨论

2.1 摩擦性能

三种不同条件下的实验结果表明, 1[#] 试样的摩擦力为 4.3N, μ 为 0.096; 2[#] 试样摩擦力为 3.7N, μ 为

0.082; 3[#] 试样摩擦力为 3.5N, μ 为 0.078。说明随实验时间的延长, 一方面由于磨合作用使摩擦表面粗糙度降低, 摩擦阻力减小, 使摩擦系数降低; 另一方面润滑剂中的纳米铜粒子沉积在摩擦表面形成低剪切强度的润滑膜, 起到了减摩作用, 使摩擦力降低。

2.2 下试样摩擦表面分析

实验的下试样为经过磨削处理的表面, 在显微镜下可看到表面有明显的磨削痕迹。对经不同时间实验后的试样磨痕比较可看出, 当实验时间达到 750s 时, 摩擦表面的磨合还没有完成, 磨痕处磨削的痕迹清晰可见。实验时间达到 3600s 时, 磨痕表面粗糙度明显减小, 磨合基本完成。实验时间继续延长达到 7200s 时, 磨痕表面出现了沿摩擦方向的明显划痕。

对 3[#] 下试样磨痕表面进行 Cu 元素的线扫描, 如图 1 所示, 由图 1 可以看出, 磨痕表面不均匀的分布有 Cu 元素。进行面扫描可以看到在磨痕区域的 Cu 元

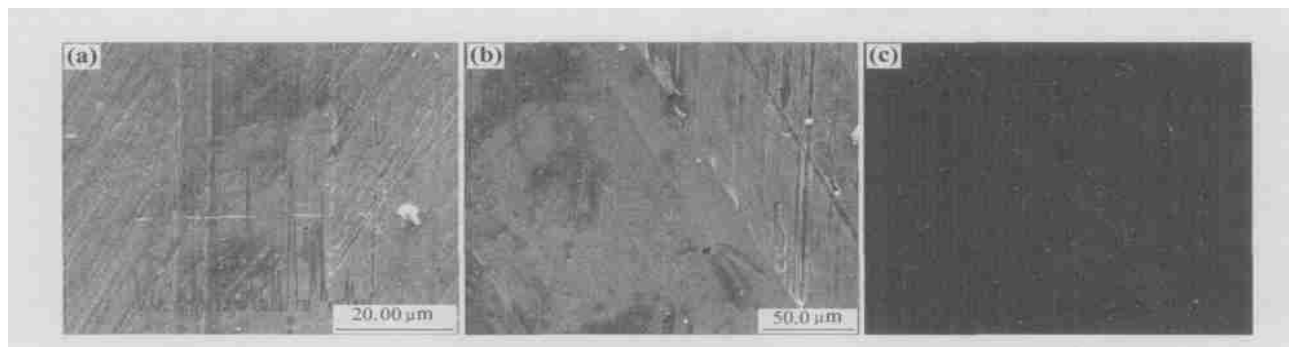


图 1 3[#] 下试样磨痕表面分析

(a) 磨痕表面 Cu 元素线扫描; (b) 磨痕表面形貌; (c) 磨痕表面 Cu 元素面分布

Fig. 1 The worn surface analysis of the lower sample 3[#]

(a) Cu element line scan on the worn surface; (b) morphologies of the worn surface; (c) Cu element distribution on the worn surface

素较多, 但是分布并不是十分明显, 在非磨痕表面也有少量的 Cu 元素显示, 可能是润滑剂中的纳米 Cu 元素在表面少量吸附所致。

图 2 为 3[#] 下试样表面缺陷区域磨痕形貌和能谱图。从图 2 可以看到, 在摩擦表面原有微观缺陷 (磨削造成的划痕) 附近沉积有 Cu 膜。对表面的能谱分析发现有 Cu 峰出现, 证明确实为添加剂中的纳米 Cu 沉积形成了保护性润滑膜。由于沉积的 Cu 膜的硬度和剪切强度比钢要低得多, 因此摩擦力会减小, 而且使摩擦表面的磨损减小。对划痕的沟槽部位进行能谱分析没有发现 Cu 元素, 而有润滑剂中的稀土元素存在。

2.3 上试样摩擦表面分析

实验的上试样为 GCr15 钢球, 磨痕为椭圆形的磨斑。在光学显微镜下观察可以看出, 实验时间较短时磨斑表面的薄膜不明显, 但实验时间达到 3600s 时, 磨斑表面出现了较为完整的红棕色膜层, 时间达到 7200s

时表面的红棕色膜层颜色加深, 但完整性降低。与下试样比较, 静止的上试样磨斑表面比旋转运动的下试样表面存在明显的薄膜层。

图 3 为 3[#] 上试样磨斑表面的扫描电镜照片和表面分析。磨斑表面的面扫描能够看到有明显的 Cu 元素分布, 将磨斑表面的 Cu 元素面扫描与在光学显微镜下的相同试样对比观察可以看出, 磨斑表面的红棕色部分富含 Cu 元素, 从 Cu, Fe 元素线扫描也可以看出磨斑表面不均匀的分布有 Cu 元素。

对 3[#] 上试样表面膜进行微区的能谱分析见图 4。表明 Cu 元素的原子分数接近 5%, 质量分数达到 5.63%。富含 Cu 元素的摩擦表面平整, 无明显的犁沟。

2.4 讨论

摩擦表面相接触时, 由于表面存在粗糙度, 实际上仅仅是少数的尖峰 (微凸体) 相接触。按照粘着理论, 金属表面间的摩擦首先是在接触点发生了粘结, 使两

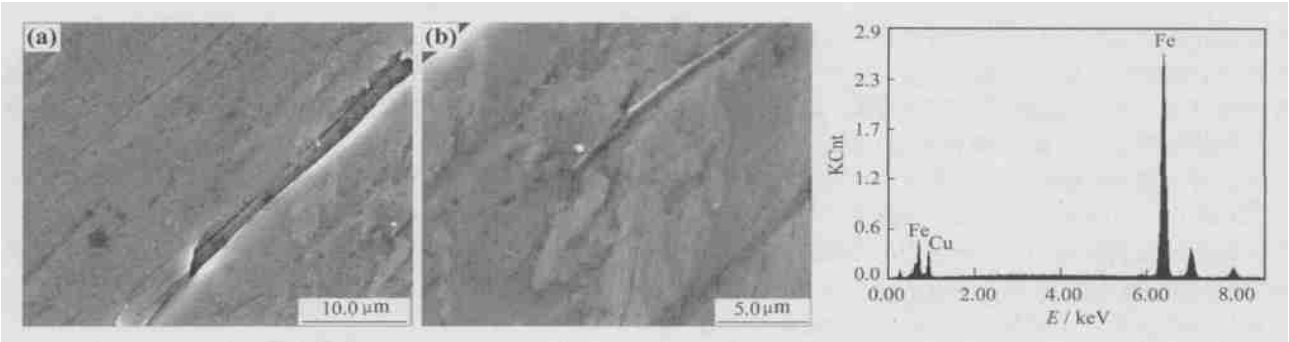


图 2 3# 下试样表面缺陷区域磨痕形貌和能谱图

(a) 磨斑表面划痕形貌; (b) 磨斑表面 Cu 膜; (c) 磨斑表面能谱图

Fig. 2 The grooves parts morphologies and EDX spectrum of the worn surface of lower sample 3#

(a) the grooves parts morphologies of the worn surface; (b) Cu film on the worn surface; (c) EDX spectrum of the worn surface

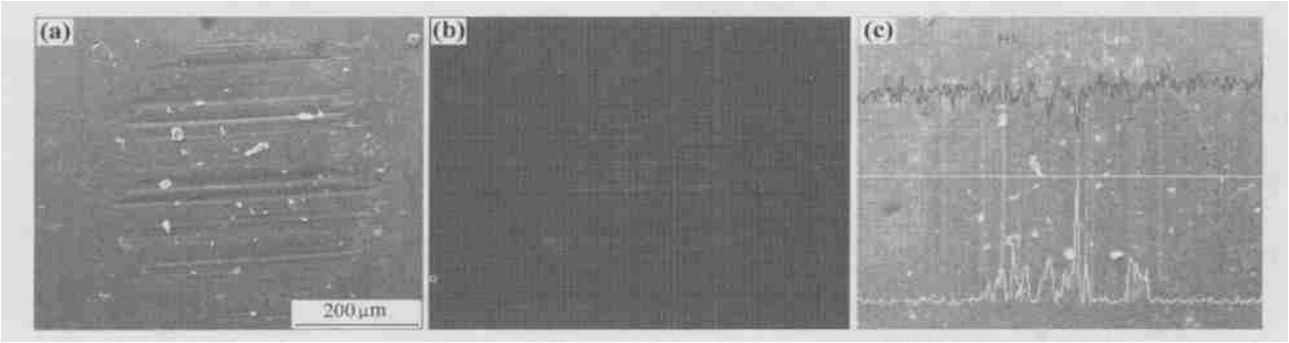


图 3 3# 上试样磨斑表面分析

(a) 磨斑形貌; (b) 磨斑表面 Cu 元素面分布; (c) 磨斑表面 Cu, Fe 元素线扫描

Fig. 3 The worn surface analysis of the upper sample 3#

(a) morphologies of the worn surface; (b) Cu element distribution on the worn surface;

(c) Cu and Fe element line scan on the worn surface

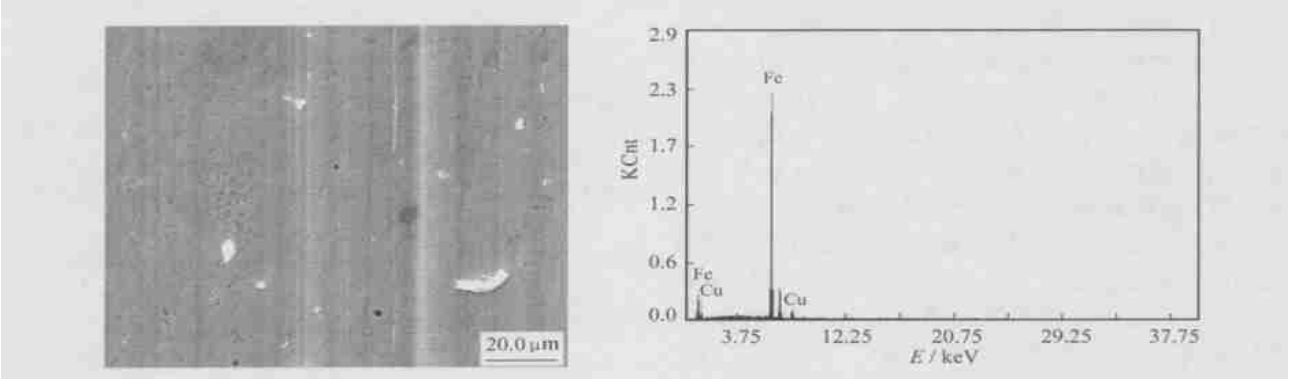


图 4 3# 上试样磨斑表面微区形貌和能谱分析图

Fig. 4 The worn surface morphologies of the upper sample 3# and EDX spectrum

表面形成一体。当两表面相对运动时，必须要有足够大的切向力来剪切这些粘结点。另外较硬的金属表面的微凸体会陷入较软的金属表面，两表面相对运动时，硬的微凸体会在软的金属面上犁出沟来。粘结和犁沟就是引起摩擦的原因，剪切粘结点和犁沟时所需的力就是摩擦力。纳米添加剂通过在摩擦表面形成表面膜改善摩擦表面的性能，减少接触表面的摩擦和磨损。

通过上试样磨斑和下试样磨痕的对比发现，作为静止的上试样磨斑表面可以形成较厚的含 Cu 元素的润滑膜，表面较平整，没有明显的犁沟；作为动试样的下试样的磨痕表面没有连续的保护膜，对磨痕进行能谱线扫描可以看到不均匀分布有 Cu 元素，面扫描时 Cu 元素的分布不明显，说明磨痕表面的 Cu 元素含量较少。由于摩擦状况下相互作用引起固体表面层的结

构变化和物理变化, 摩擦使金属表面产生各种缺陷、温度升高、弹塑性变形和诱发电子等, 使得金属活化^[10]。两个相对滑动的表面在摩擦力的作用下, 由于机械相互作用使金属表面不断变形和断裂, 表面的污染膜、氧化膜会发生破裂, 不断产生新鲜金属表面, 使金属的表面能升高, 产生许多活化中心, 润滑剂中的纳米 Cu 与新鲜的金属表面接触, 由于分子力的作用, 沉积在摩擦表面上, 在摩擦力的作用下形成结合良好的表面膜。从元素分布含量看, 上试样在实验过程中处于持续不断的摩擦接触状态, 摩擦表面由于磨损使新鲜金属裸露, 接触应力、表面状态等有利于润滑剂中的纳米 Cu 与新鲜的金属结合, 富集在摩擦磨损表面。下试样属于旋转运动件, 摩擦表面为断续的接触状态, Cu 元素的沉积条件不如上试样。在摩擦表面有较大的粗糙度的凸峰处或表面微损伤的部位, 如磨削加工时的沟槽, 在沟槽的部位有效接触面积减小, 接触的微凸体塑性变形大, 表面的氧化膜更容易破裂而露出新鲜的金属基体, 更有利于纳米 Cu 的沉积, 并产生良好的结合。因此在沟槽的边缘有明显的元素沉积, 而在沟槽的底部由于没有新鲜的表面接触, 并没有 Cu 元素沉积和成膜, 却检测到了添加剂中的稀土元素, 这可能是稀土元素的高活性和渗透性, 沉积在沟槽底部的结果。

从上下试样磨痕表面膜的分布来看, 在下试样磨痕表面的 Cu 元素主要分布在磨痕边缘和表面微缺陷部位, 而上试样磨斑表面的 Cu 元素主要分布在磨斑的中部, 对应于下试样磨痕的中部位置。可能是由于摩擦形式是球盘式接触, 在摩擦表面的中部接触应力最大, 而且磨损表面塑性变形大, 容易形成保护膜; 如上所述上试样的磨球处于连续的接触状态, 能够保持表面的新鲜金属裸露, 使元素的沉积容易, 因此在上试样的磨斑表面形成较连续的保护膜。保护膜形成后, 由于其润滑减摩作用, 使接触部位的润滑状态得到改善。在磨斑的边缘区域是随着磨损程度的加大而逐渐与下试样接触的, 其压应力比中心区域小, 难以形成沉积膜。总的对比发现, 上下试样表面的表面膜属于互补性的分布, 在上试样磨斑中表面膜较连续的区域, 与之对应的下试样磨痕表面的元素富集少; 而上试样磨斑的边缘区域没有表面膜的部位, 对应下试样的磨痕表面有较多的 Cu 元素富集。

从上述分析可以认为, 纳米 Cu 添加剂在摩擦造成的新鲜金属表面经过沉积和摩擦力的作用下形成表面膜, 连续的机械作用有利于成膜。

3 结论

(1) 在本实验条件下, 摩擦试样表面有富含 Cu 元素的表面膜形成, 静止的上试样比运动的下试样形成

的表面膜明显。

(2) 摩擦表面的原始微观缺陷(磨削的沟槽)边缘有纳米 Cu 沉积, 在沟槽底部没有纳米 Cu 沉积, 有稀土元素存在。

(3) 在摩擦力的作用下使金属表面不断变形和断裂, 产生新鲜金属表面, 使金属的表面能升高, 产生许多活化中心, 润滑剂中的纳米 Cu 与新鲜的金属表面接触, 在摩擦力的作用下形成结合良好的表面膜。

参考文献

- [1] 徐滨士, 张伟, 刘世参, 等. 现代装备智能自修复技术[J]. 中国表面工程, 2004, 17(1): 1-4.
- [2] 刘谦, 徐滨士. 纳米润滑材料和润滑添加剂的研究进展[J]. 航空制造技术, 2004, (2): 71-73.
- [3] 赵修臣, 刘颖, 余智勇. 纳米微粒作为润滑油添加剂的研究与展望[J]. 润滑与密封, 2002, (6): 80-82.
- [4] 欧忠文, 徐滨士, 丁培道, 等. 纳米润滑材料应用研究进展[J]. 材料导报, 2001, 14(8): 28-30.
- [5] 刘维民. 纳米颗粒的抗磨作用及作为磨损修复添加剂的应用研究[J]. 中国表面工程, 2001, 14(3): 21-23.
- [6] 居荫诚, 解世文. 采用纳米铜改善二冲程油润滑性的实验研究[J]. 润滑与密封, 2002, (4): 51-56.
- [7] 胡泽善. 纳米硼酸铜颗粒的制备及其用作润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(4): 292-295.
- [8] 张志梅, 古乐, 齐毓霖, 等. 纳米级金属粉改善润滑油摩擦性能研究[J]. 润滑与密封, 2000, (2): 40-44.
- [9] 徐建生, 钟康年, 常跃, 等. 纳米润滑剂的制备及特性研究[J]. 润滑与密封, 2002, (4): 14-16.
- [10] 李祥明, 戴振东, 刘德浚, 等. 摩擦作用下金属氧化反应的机理[J]. 南京航空航天大学学报, 1999, 31(4): 204-208.

基金项目: 自然科学基金资助项目(50235030)

收稿日期: 2004-03-01; 修订日期: 2004-09-15

作者简介: 刘谦(1973-), 男, 助理研究员, 博士研究生, 目前主要从事微纳米润滑添加剂和表面工程技术应用研究. 联系地址: 北京丰台长辛店杜家坎21号装甲兵工程学院材料系表面工程研究所(100072).

(上接第12页)

ether and tri(ethylene glycol) dimethyl ether plasma-coated stainless steel surfaces and their ability to reduce bacterial biofilm deposition[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 3425-3438.

- [6] PRIM K L, WHITESIDES G M. Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces[J]. Science, 1991, 25: 1164-1166.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50274065)

收稿日期: 2004-04-01; 修订日期: 2004-07-10

作者简介: 杨隽(1963-), 女, 副教授, 博士, 主要从事生物材料低温等离子体表面改性, 联系地址: 武汉化工学院材料科学与工程学院(430073)。