

## 蛇纹石内氧化效应对铁基金属磨损表面自修复层生成的作用\*

金元生<sup>1,2</sup>

(1.清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084; 2.北京金飒新材料科技有限责任公司, 北京 100085)

**摘要:**以蛇纹石, 矿物质羟基硅酸镁  $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$ , 为主成分的自修复剂对金属磨损表面的修复作用, 在我国已得到较为广泛关注和认同。文中以在内燃机车柴油机缸套内表面生成的自修复层为例, 通过 SEM, XRD, XPS, AES, Laser Raman, HRTEM, STEM 和纳米硬度计等表面分析和测量手段, 深入观察和分析了磨损表面自修复层的生成机理。结果表明: 蛇纹石的高化学活性使氧原子、氧离子和自由水从表面向内部强扩散, 铁基金属的合金成分渗碳体 ( $Fe_3C$ ) 被氧化。这是有别于高温内氧化的一种特殊的内氧化过程, 对磨损表面生成自修复层有决定性的作用。进而, 摩擦副的相对往复运动诱发内氧化组织的形变细化和形变强化, 形成性能优异的自修复保护层。

**关键词:**蛇纹石; 磨损自修复; 表面扩散; 内氧化; 形变组织强化

**中图分类号:** TG115.5; TH17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)01-0045-06

### The Effect of Internal Oxidation from Serpentine on Generating Reconditioning Layer on Worn Ferrous Metal Surfaces

JIN Yuan-sheng<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084; 2. King'S Art Novel Materials R&D Co, Ltd, Beijing 100085)

**Abstract:** The restoring effect on worn metal surfaces from auto-reconditioning agent containing serpentine, mineral magnesium silicate hydroxide of empirical formula  $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$ , as a main component has been widely interested and recognized by specialists in the fields of both science and technology in our country. As an example, the generation mechanisms of reconditioning layer on cylinder bore of a locomotive diesel engine were observed and investigated in detail through various means of surface analysis and measurement including SEM, XRD, XPS, AES, Laser Raman, HRTEM, STEM, and Nanoindenter. The results indicate that the strongly diffusing-in of oxygen atom, ion and free water from the metal surface by high chemical activity of serpentine results in oxidation of alloy component ( $Fe_3C$ ) of Fe-based metal. This is a special internal oxidation process quite different from the high temperature internal oxidation which plays a crucial role to form the reconditioning layer. Sequentially, the deformed refinement and strengthening of the internal oxidation structure under reciprocating movement of the friction pair bring on the reconditioning protective layer with excellent behaviors.

**Key words:** serpentine; auto-recondition of worn metal; surface diffusing; internal oxidation; deformed structure strengthening

## 0 引言

以天然蛇纹石, 矿物质羟基硅酸镁, 为主成分的自修复剂对金属磨损表面的修复作用, 在我国已得到广泛关注和认同。对于天然蛇纹石的晶体结构、化学组分、物理特性和活性反应机理, 从上个

收稿日期: 2009-12-21; 修回日期: 2009-12-28

基金项目: \*科技部科技型中小企业技术创新基金支持项目 (08C26211101608)

作者简介: 金元生(1937—), 男(回), 北京市人, 教授。

世纪六十年代, 甚至更早起, 直至近年不断有研究文献发表。蛇纹石,  $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$ , 为1:1型三八面体层状结构的矿物晶体<sup>[1-3]</sup>。它的化学构成为氧化镁43.0%; 二氧化硅44.1%; 水12.9%, 属于超基性硅酸盐 ( $SiO_2$ 含量<45%)<sup>[4]</sup>。自然界中存在的蛇纹石矿有叶蛇纹石、利蛇纹石和纤蛇纹石3种类型, 可以用FT-Raman谱进行鉴别<sup>[5]</sup>。为模拟自然界蛇纹石矿种类的多样性, 用电子衍射和X-射线衍

射的方法比较各种不规范的蛇纹石样品, 结果发现, 蛇纹石结构变异和成分差异不足以影响电子衍射和X-射线衍射的结果, 即各类蛇纹石层间结构的有序性和周期性类似, 均具有薄层结构和一致的定向性<sup>[6]</sup>。蛇纹石的层状结构由含O和OH阴离子的Si-O四面体与Mg-O/OH (氢氧镁石) 八面体连接, 形成构造单元层。每个构造单元层的氧与相邻单元层的八面体层中的氢氧形成氢键, 构造单元层间靠氢键连接成重叠的层状堆叠。由于蛇纹石的层间力为氢键与范德华力, 远小于离子键和共价键的键能, 当受到高压作用时易于沿与层面平行的方向劈开发生解理。蛇纹石矿物解理发生在氢氧镁石层间, 使其表面分布有大量镁和氢氧基团, 当压力达5~27 GPa时, 蛇纹石可发生相变、脱水、释放氧并分解生成MgO和SiO<sub>2</sub>, 发生这些过程的同时产生大量的断键化学活性点<sup>[7-16]</sup>。通过对蛇纹石化学成分、晶体结构及键性的分析, 蛇纹石的活性基团可划分为5类, 即不饱和Si-O-Si键、O-Si-O键、OH-Mg-OH(O)键、OH和O-H-O键<sup>[17]</sup>。蛇纹石材料在摩擦接触区受到挤压和剪切应力的作用, 上述过程即会发生, 释放出具有极高氧化性的游离氧(O\*, O), 并发生分子内脱羟反应, 生成活性自由水。

关于蛇纹石自修复剂修复金属磨损表面的作用机制, 我国近年来发表的研究文献较多, 可以归纳为下几种: ①修复剂材料在金属磨损表面铺展和转移机制<sup>[18-20]</sup>; ②磨粒磨损和化学反应机制<sup>[21-24]</sup>; ③修复剂材料与磨损金属表面发生元素置换反应机制<sup>[20, 25]</sup>; ④修复剂材料分解渗透机制<sup>[26, 27]</sup>; ⑤氧化机械抛光与机械合金化机制<sup>[28]</sup>。值得注意的是, 在金属磨损自修复技术的发源地俄罗斯, 最近也有

关于自修复机制的研究论文发表<sup>[29]</sup>。作者认为, 与第一代“地矿摩擦改进剂”(石墨和辉钼矿)相比, 层状羟基硅酸盐, 首推蛇纹石, 将成为第二代“地矿摩擦改进剂”, 它的作用机理与第一代完全不同。作者从考虑外部热力学条件和蛇纹石本身的分子和原子结构特点出发, 提出了一个在金属磨损表面生成保护层的模型。

总之, 关于蛇纹石自修复剂修复金属磨损表面的作用机制, 尚处于探索阶段, 需要不断切磋和讨论, 以求得逐渐接近科学的认识, 并且能够促进这项技术的实际应用。本文反映的是作者的最新研究成果, 希望得到同行们的指教。

## 1 试验

样品取自DF11-0063号内燃机车16V280型柴油机的第15号缸套。机车运行 $12 \times 10^4$  km时在曲轴箱内添加金属磨损自修复材料粉体, 其质量分数为 $18.7 \times 10^{-6}$ 。机车继续运行至 $28 \times 10^4$  km时, 将第15号缸套解体取样。样品分别取自活塞环接触区(以下称磨损区)和活塞裙部接触区(以下称非磨损区)两个部位。

采用SEM, XRD, XPS, AES, Laser Raman, HRTEM, STEM和纳米硬度计等各种表面分析和测量手段对样品进行观察分析。

## 2 试验结果

### 2.1 SEM观察

图1是缸套横断面样品的SEM像。与非磨损区(a)比较, 磨损区(b)的自修复层厚度减薄, 更加致密, 组织明显细化。两者的区别源于活塞环裙

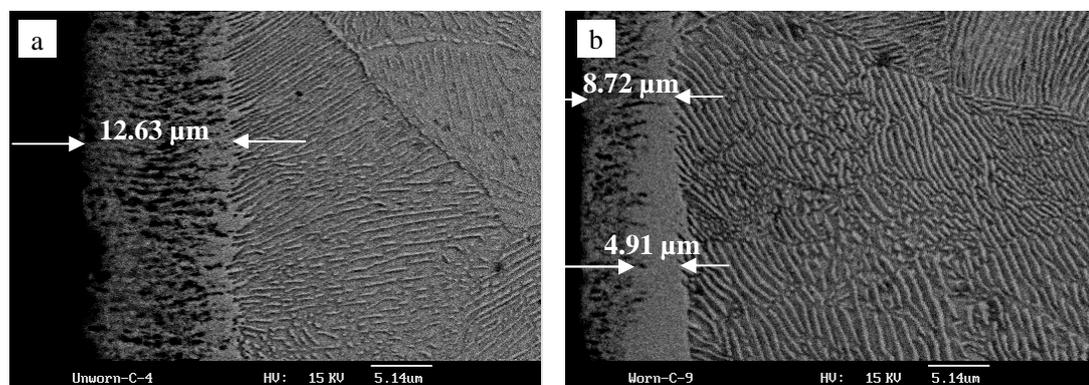


图1 缸套横断面样品的SEM像 (a) 非磨损区 (b) 磨损区

Fig.1 SEM image of cross section of cylinder bore (a) non-worn region (b) worn region

部接触区和活塞环接触区的缸套表面热力学和接触力学条件不同。图2 是缸套表面样品的SEM像。磨损区 (b) 的表面十分光滑,  $R_a=0.0694 \mu\text{m}$ , 非磨损区 (a) 的表面粗糙, 有粒状物沉积, EDS分析表明是铁氧化物微粒。

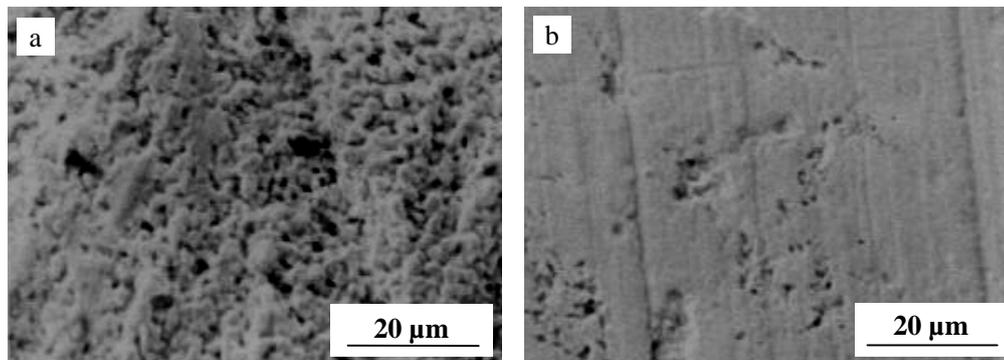


图2 缸套表面样品的SEM像 (a) 非磨损区 (b) 磨损区  
Fig.2 SEM image of cylinder bore surface (a) non-worn region (b) worn region

### 2.2 XRD和Raman分析

图3 是磨损表面的XRD衍射图, 其峰位与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 有很好的对应。XRD反映的是表面几个微米以下的结构信息, 说明一定厚度的氧化铁层已在磨损表面形成。图4是磨损表面的Raman散射图, 其中 $670 \text{ cm}^{-1}$

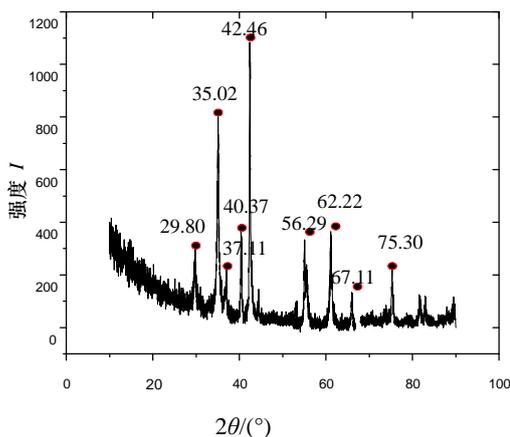


图3 磨损表面的 XRD 衍射图  
Fig.3 XRD spectra on worn surface

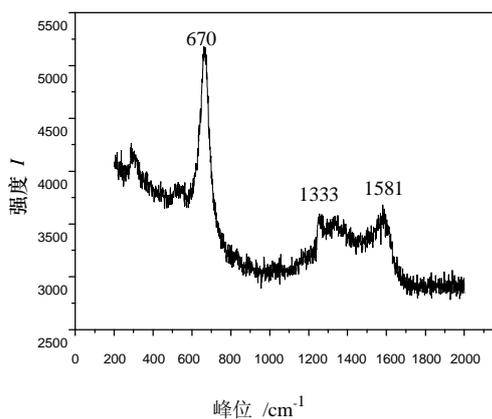


图4 磨损表面的 Raman 散射图  
Fig.4 Raman spectrum on worn surface

峰对应 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $1333 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1581 \text{ cm}^{-1}$ 两个峰对应碳的识别峰,  $1333 \text{ cm}^{-1}$ (接近 $1360 \text{ cm}^{-1}$ , “D-bond”) 对应 $\text{sp}^3$ 键,  $1581 \text{ cm}^{-1}$ (接近 $1580 \text{ cm}^{-1}$ , “G-bond”) 对应 $\text{sp}^2$ 键。 $\text{sp}^2$ 键 (石墨有序峰) 和 $\text{sp}^3$ 键 (DLC无序峰) 共存, 表明复杂的含碳物质存在于磨损表面的极表层。

### 2.3 AES和XPS分析

图5是磨损表面的AES微分图, 278 eV和510 eV两个峰分别对应C元素和O元素, 也存在少量的Fe, 三者的原子浓度分别是: $\text{C}1_s$  82.54 %,  $\text{O}1_s$  12.59 %,  $\text{Fe}3_s$  4.87 %。值得注意的是, 自修复剂主成分 $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ 中的Mg和Si元素没有出现在AES图谱中。图6是Fe、C、O三元素在自修复层内沿深度

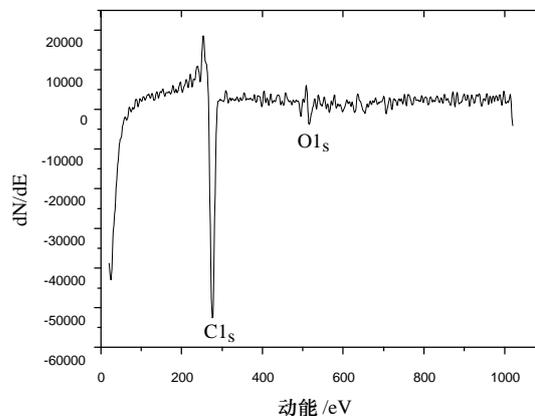


图5 磨损表面的 AES 能谱图  
Fig.5 AES energy spectrum on worn surface

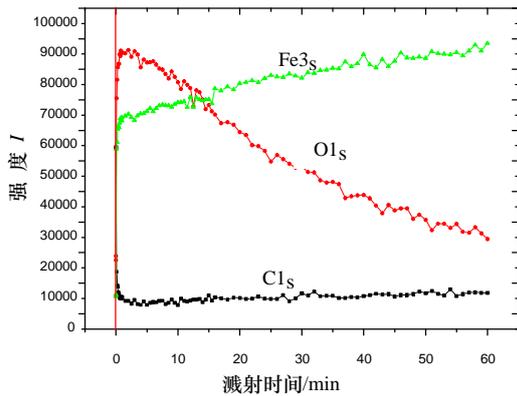


图6 自修复层内元素的深度分布

Fig.6 Element distribution along depth of reconditioning layer

的分布图。获取方法是选用快速Ar离子枪不断剥蚀保护层，同时采样获得AES图谱。剥蚀面积为2 mm×2 mm，溅射速度对SiO<sub>2</sub>为140 nm/min。由图6可知，C原子浓度从极表面急剧下降，表明富碳层只出现在自修复层的极表面。Fe和O两种元素原子浓度沿厚度分布表明：①氧化铁沿自修复层整个厚度均有分布，分布的厚度约为8400 nm(溅射60 min)；②O原子浓度的逐步降低表明氧化铁的含量沿厚度向内逐渐减少。对自修复层进行XPS深度剖析，采用Ar<sup>+</sup>束溅射，溅射速度14 nm/min。同样发现自修复层内的主要成分为Fe、C、O三元素。Fe和O的精细图谱及沿深度的变化表明：在表层它们主要的存在形式是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，随后是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe组成的复合层。随着深度增加，Fe的含量增多。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的含量降低。图7是Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe的含量比沿自修复层厚度的变化。

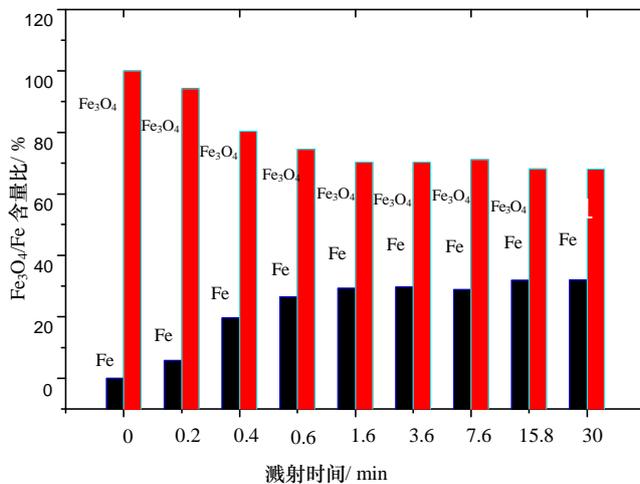


图7 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe 含量比沿自修复层厚度的变化

Fig.7 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe proportion through reconditioning layer

2.4 STEM和HRTEM观察

图8是自修复层底层的STEM像。可以看出紧邻铸铁基体的底层为大量的纳米颗粒(1区)分布在基体组织(2区)上。EDS分析表明，纳米颗粒是铁氧化物，基体是Fe晶粒，2区的高倍STEM像表明基体是形变细化的Fe晶粒，可以观察到位错。图9是自修复层距表面约2 μm处的HRTEM像，图10是一

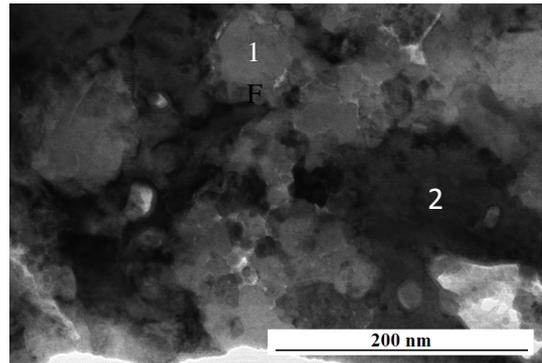


图8 自修复层底层的STEM像

Fig.8 STEM image at the deepest bottom of reconditioning layer

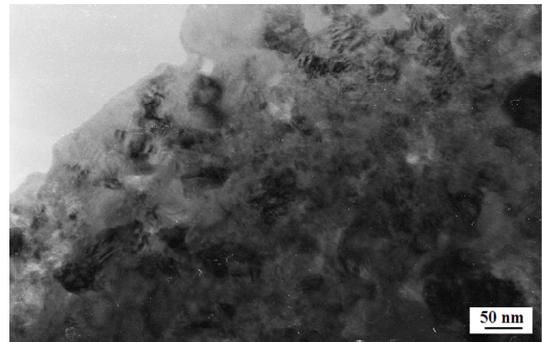


图9 自修复层距表面2 μm处的HRTEM像

Fig.9 HRTEM image of the layer at about 2 μm depth from top surface

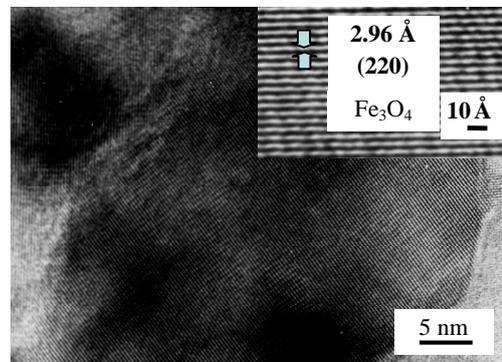


图10 自修复层中完整的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米晶粒的HRTEM像

Fig.10 HRTEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> integrated nano-particle in protective layer

个完整的纳米晶粒,按电子衍射图谱标定的结构为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米晶。图11是自修复层最表面HRTEM像,有大量的直径为纳米尺度的微孔分布。

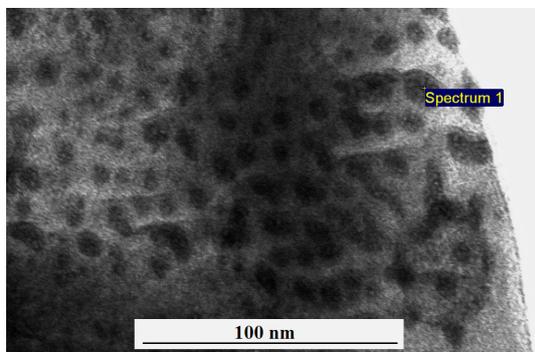


图 11 自修复层最表面 HRTEM 像

Fig.11 HRTEM image of top surface of reconditioning layer

## 2.5 纳米硬度测量

表1是磨损区与非磨损区自修复层 $\text{HV}_{20\text{mN}}$ 与 $E$ 值的比较,用CSEM型纳米压痕仪测量。磨损区的纳米硬度和弹性模量比非磨损区高得多。

表 1 不同区域自修复层  $\text{HV}_{20\text{mN}}$  与  $E$  值

Table 1  $\text{HV}_{20\text{mN}}$  and  $E$  value at different regions of reconditioning layer

性能	非 磨 损 区	磨 损 区
$\text{HV}_{20\text{mN}}/\text{GPa}$	6.26	11.37
$E/\text{GPa}$	66.54	179.00

## 3 自修复层的结构模型和形成机理

### 3.1 自修复层的结构模型

综上所述,缸套磨损区自修复层具有层状结构模型,底层是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米晶粒弥散分布在形变细化的Fe晶体上的承载层,顶层为含大量纳米微孔的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米晶系润滑保护层,表层是富含碳物质的超薄润滑层,自修复层与铸铁基体之间为冶金结合,没有清晰的物理界面和分层,可以用图12加以描述。

### 3.2 自修复层的形成机理

作为自修复剂主成分的蛇纹石含大量活性原子团和不饱和键(悬空键): $\text{Si-O-Si}$ ,  $\text{O-Si-O}$ ,  $\text{O-H-O}$ ,  $\text{OH-Mg-OH(O)}$ 和 $\text{OH}$ ,蛇纹石在摩擦挤压和剪切应力作用下解理破坏时,释放高活性的 $\text{O}^{2-}$ , $\text{O}$ 和自由水( $\text{H}_2\text{O}$ )。蛇纹石的这种高化学活性使氧原子和氧离子以及活性 $\text{H}_2\text{O}$ 从表面向内部强扩散,沿渗碳体与铁素体的缝隙侵入,合金成分渗碳体

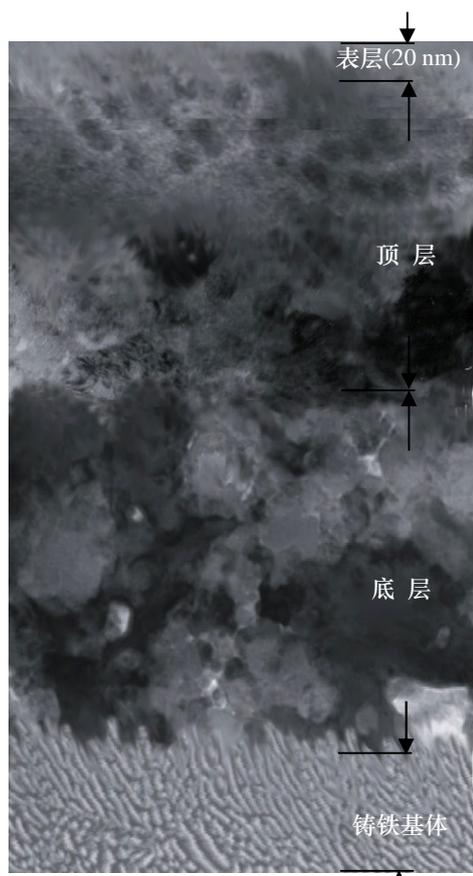
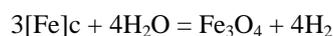
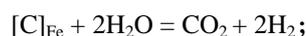
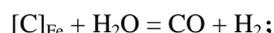
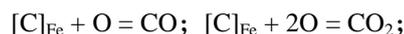


图12 自修复层的层状结构模型

Fig.12 Sandwich configuration of reconditioning layer

( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 被氧化,这是有别于高温内氧化的一种特殊的内氧化过程:



内氧化产生的细小 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒沉积在基体上,产生的气体向表面逸出,形成层内孔隙。图13是缸套非磨损区自修复层断面的SEM像,清楚地显示出渗碳体与铁素体的缝隙被活性物质侵入,渗碳体( $\text{Fe}_3\text{C}$ )被氧化生长出自修复层的图像。内氧化产生的反应层在摩擦接触的剪切和挤压应力反复作用下,诱发组织形变细化和形变强化,最终形成性能优异的自修复保护层。

## 4 结 论

(1) 以蛇纹石为主成分的金属磨损自修复剂的高活性诱发铁基金属发生特殊的内氧化过程。

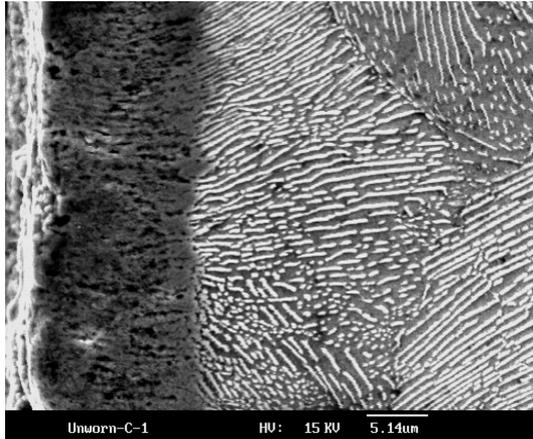


图13 渗碳体被氧化生长出自修复层的SEM图像

Fig.13 SEM image of generating reconditioning layer from oxidated  $Fe_3C$

(2) 内氧化产生的反应层受摩擦接触剪切和挤压应力的反复作用, 诱发组织形变细化和形变强化, 最终形成性能优异的自修复保护层。

(3) 自修复层的层状结构为摩擦表面提供全方位的摩擦学防护: 底层为  $Fe_3O_4$  纳米晶粒弥散分布在形变细化的 Fe 晶体上的承载层; 顶层为含大量纳米微孔的以  $Fe_3O_4$  纳米晶系为主结构的润滑保护层; 表层为含富碳物质的超薄润滑层。

#### 参考文献:

- [1] Wicks F J, Whittaker E J W, A reappraisal of the structures of the serpentine minerals [J]. Canadian Mineralogist, 1975, 13: 227-243.
- [2] Mellini M, Zanazzi P F. Crystal structures of lizardite-IT and lizardite-2H1 from Coli [J]. Italy, American Mineralogist, 1987, 72: 943-948.
- [3] Mckelvy M J, Chizmeshya A G, Diefenbacher J, et al. Exploration of the role of heat activation in enhancing serpentine carbon sequestration reactions [J]. Environ. Sci. Technol, 2004, 38: 6897-6903.
- [4] Page N J. Chemical differences among the serpentine "Polymorphs" [J]. The American Mineralogist, 1968, 53: 201-215.
- [5] Rinaudo C, Gastaldi D. Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-raman spectroscopy [J]. The Canadian Mineralogist, 2003, 41: 883-890.
- [6] Bailey S W, Banfield J F. Derivation and identification of nonstandard serpentine polytypes [J]. American Mineralogist, 1995, 80: 1104-1115.
- [7] Stalder R, Ulmer P. Phase relations of a serpentine composition between 5 and 14 GPa: significance of clinohumite and phase E as water carriers into the transition zone [J]. Contrib Mineral Petrol, 2001, 140: 670-679.
- [8] Riecker R E, Rooney T P. Weakening of dunite by serpentine dehydration [J]. Science, 1966, 152: 196-198.
- [9] Sclar C B, Carrison L C, Rooney T P, et al. High-pressure reactions and shear strength of serpentinized dunite [J]. Science, 1966, 153: 1285-1287.
- [10] Ulmer P, Trommsdorff Vr. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism [J]. Science, 1995, 268: 858-861.
- [11] Barnes I, Lamarche V C, Himmelberg Jr G. Geochemical evidence of present-day serpentinization [J]. Science, 1967, 156: 830-832.
- [12] Veblen D R, Buseck P R. Serpentine minerals: intergrowths and new combination structures [J]. Science, 1979, 206: 1398-1400.
- [13] Ohtani E, Mizobata H, Yurimoto H. Stability of dense hydrous magnesium silicate phase in the system  $Mg_2SiO_4-H_2O$  and  $MgSiO_3-H_2O$  at pressures up to 27 GPa [J]. Phys. Chem. Minerals, 2000, 27: 533-544.
- [14] Reinen L A, Tullis T E, Weeks J D. Two-mechanism model for frictional sliding of serpentine [J]. Geophysical Research Letters, 1992, 19: 1535-1538.
- [15] Liao J, Senna M. Enhanced dehydration and amorphization of  $Mg(OH)_2$  in the presence of ultrafine  $SiO_2$  under mechanochemical conditions [J]. Thermo-chimica Acta, 1992, 210: 89-97.
- [16] Mookherjee M, Stixrude L. Structure and elasticity of serpentine at high-pressure [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 279: 11-19.
- [17] 李学军, 王丽娟, 鲁安怀, 等. 天然蛇纹石活性机理初探 [J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22, (4): 386-390.
- [18] 高玉周, 张会臣, 许晓磊, 等. 硅酸盐粉体作为润滑油添加剂在金属磨损表面成膜机制 [J]. 润滑与密封, 2006(10): 39-42.
- [19] 陈文刚, 高玉周, 张会臣, 等. 硅酸盐粉体作为润滑

(下转第 56 页)