

凹凸棒石黏土作为润滑油添加剂的摩擦学性能^{*}

王利民^{1a,2}, 许 一², 高 飞², 于鹤龙², 张 博², 徐滨士², 乔英杰^{1b}

(1. 哈尔滨工程大学 a. 工程训练中心 b. 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 采用 SRV-IV 摩擦磨损试验机考察了凹凸棒石黏土作为润滑油添加剂的摩擦学性能, 借助 SEM 及 EDS 分析了摩擦表面的微观形貌及元素组成。结果表明, 在试验所用的载荷和频率条件下, 加入凹凸棒石黏土之后润滑油的摩擦因数和磨损量均有不同程度的降低。固定频率 10 Hz, 当载荷为 50 N 时, 平均摩擦因数降低幅度达到了 43.08%, 当载荷为 20 N 时, 上下试样磨损率降低幅度分别达到了 59.05% 和 85.48%。加入凹凸棒石黏土之后磨损表面更加光滑平整, 表面氧元素含量升高。这主要归因于凹凸棒石黏土的层链状晶体结构和摩擦过程中复杂的物理化学过程。

关键词: 凹凸棒石黏土; 润滑油添加剂; 摩擦磨损; 自修复

中图分类号: TE624.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)03-0092-06

Tribological Properties of Attapulgite Clay as Lubricant Additive

WANG Li-min^{1a,2}, XU Yi², GAO Fei², YU He-long², ZHANG Bo², XU Bin-shi², QIAO Ying-jie^{1b}

(1a. Engineering Training Center, 1b. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001; 2. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The tribology properties were investigated on a standard optimal SRV-IV tribometer. The elemental component and morphology on worn surface were analyzed by SEM coupled with EDS. The results show that the friction coefficient and wear rate of the contacts lubricated with the oil contained attapulgite clay decrease more than those lubricated with base oil. The average friction coefficient of the contacts lubricated with the oil contained attapulgite clay decreased by 43.08% than that of the base oil with the load of 50N and the frequency of 10 Hz; the wear rate of the ball and disk decrease by 59.05% and 85.48% at 20 N, 10 Hz, respectively. More smooth and compact tribofilm with more oxides forms the worn surface. The layer-chain crystal structure of attapulgite clay and the complex physicochemical in the friction process make the friction and wear of the tribopair decrease.

Key words: attapulgite clay; lubricant additive; friction and wear; self-repairing

0 引 言

磨损是材料与设备破坏和失效的三种最主要形式之一,也是摩擦部件表面产生微损伤的主要原因之一。摩擦部件的严重磨损往往会导致重大事故,而磨损事故的发生一般起始于早期的

轻度表面微损伤,并发展成为严重的表面损伤而导致设备最终失效。2006 年我国因摩擦、磨损而导致的损失约高达 9 500 亿元^[1]。对磨损表面的微损伤进行原位修复一直是维修工作者不断追求的目标^[2]。

收稿日期: 2012-03-01; **修回日期:** 2012-05-27; **基金项目:** * 国家 973 计划(2011CB013405); 国家自然科学基金(50805146, 50904072, 51005243); 博士后科学基金(20090461452)

作者简介: 王利民(1978—),男(汉),黑龙江哈尔滨人,助理研究员,博士生; **研究方向:** 摩擦自修复技术

网络出版日期: 2012-06-04 08:36; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120604.0836.005.html>

引文格式: 王利民,许一,高飞,等.凹凸棒石黏土作为润滑油添加剂的摩擦学性能[J].中国表面工程,2012,25(3):92-97.

近年来的研究表明^[3-5]，以天然蛇纹石矿物微粉为主要成分的润滑油添加剂具有较好的摩擦学性能，在改善润滑介质抗磨、减磨性能的同时，可显著改善铁基摩擦表面的微观力学性能，应用前景广阔。

凹凸棒石黏土(Attapulgite clay)简称凹土(AC)，又名坡缕石(Palygrosbite)，是一种含水镁铝硅酸盐黏土矿物，具有与天然蛇纹石矿物相似的成分和晶体结构。与天然蛇纹石矿物不同的是，凹凸棒石黏土晶体多为针状纤维，单晶直径大多为 10~100 nm，长度为 0.1~1 μm，是天然的一维纳米材料^[6-9]。但是将天然凹凸棒石黏土作为润滑油添加剂的研究鲜有报道。

文中将天然凹凸棒石黏土分散至 150SN 润滑油中，在德国产 Optimal SRV-Ⅳ 微振动磨损试验机上考察了不同载荷和频率条件下凹凸棒石黏土作为润滑油添加剂的摩擦学性能，并对减摩抗磨机理进行了初步分析。

1 试 验

1.1 试验材料

试验用凹凸棒石黏土产自江苏盱眙，经工业化提纯，其纯度达 95% 以上。采用日本岛津公司 XRF-1800 型荧光光谱分析仪对其进行成分分析，结果如表 1 所示。由表可知，该矿物主要由多种氧化物组成，其主要组分为 SiO₂、MgO、Al₂O₃、Fe₃O₂ 和 H₂O，同时还含有微量的杂质氧化物，表明此矿物为富含 Al 和 Fe 的凹土。其化学结构式可以表示为 Mg_{2.78}Al_{1.39}Fe_{0.54}K_{0.16}Ca_{0.08}Ti_{0.05}Si₈O₂₀(OH)₂(OH₂)₄·4H₂O。

表 1 凹凸棒石黏土矿物的化学组成(质量分数/%)

Table 1 Chemical constituent of the attapulgite clay(w/%)

Oxide	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₂	CaO	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O
Content	66.22	15.45	9.77	5.99	0.58	1.04	0.55	12.71

采用 JEOL 电子公司的 JEM-1011 型透射电子显微镜(TEM)观察凹凸棒石粘土颗粒的微观结构。从图 1 可以看出，试验用凹凸棒石黏土颗粒为均匀的纤维状晶体，结构中包含棒晶和棒晶聚集形成的晶束^[10]，除此之外，黏土中还含有微量杂质。

1.2 试验方法

以 150SN 为基础油，采用行星式球磨机对含

有 0.4%(质量分数)凹凸棒石黏土的油样进行球磨分散。球磨分散条件为：转速 260 r/min，时间 3 h，得到试验用油样。

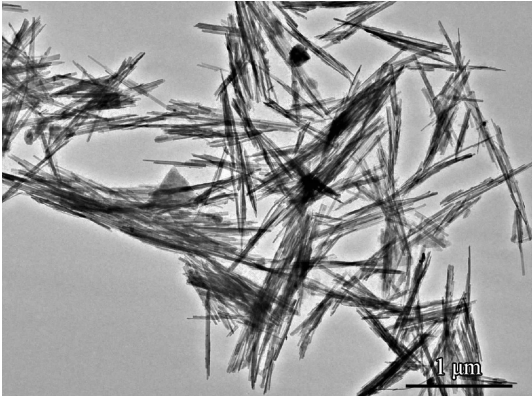


图 1 试验用凹凸棒石黏土 TEM 显微形貌
Fig. 1 TEM image of the attapulgite clay

采用德国产 Optimal SRV-Ⅳ 微振动磨损试验机进行摩擦学性能研究，试验方式为球盘接触，往复运动。上试样为 GCr15 钢球(Φ10 mm，HRC61-63)，下试样为 45 号钢圆盘(Φ24 mm×8mm，HRC42-45)。摩擦学试验条件为：当频率固定为 10 Hz 时，载荷分别为 10、20、50 N；当载荷固定为 20 N 时，频率分别为 10、20、50 Hz，行程 1 mm，温度 50 ℃，试验时间 1 h。

试验前后，采用丙酮溶液对钢球和圆盘进行超声波清洗。采用光学显微镜对钢球的磨斑直径进行测量，利用美国 ADE 公司 MicroXAM-3D 型三维白光干涉表面形貌仪对圆盘的磨损体积进行测量。磨损率定义为磨损体积对载荷和距离乘积的算术均值。

采用 FEI 公司 NAVA NANOSEM450 型扫描电子显微镜(SEM)观察下试样表面磨损形貌，并用 Oxford 公司的 X-Max 型 X 射线能谱仪(EDS)测定试样磨损表面元素组成。

2 结果及讨论

2.1 不同载荷条件下凹凸棒石黏土润滑油添加剂的摩擦学性能

图 2 为固定频率 10 Hz，不同载荷条件下的摩擦学性能对比图。由图可见，随着载荷的升高，平均摩擦因数均呈现升高的趋势，而在相同载荷条件下，添加了凹土油样的平均摩擦因数和

磨损率比基础油低。当载荷为 50 N 时,平均摩擦因数降幅最大,减小了 43.08%,说明较高载荷条件下有利于凹凸棒石黏土的减摩性能的发挥(如图 2(a))。

图 2(b)为 50 N 载荷条件下摩擦因数的对比,可见,在摩擦初始阶段两种润滑条件下的摩擦因数基本相同,随着摩擦过程的持续进行,基础油的摩擦因数持续升高,经历了剧烈的磨合阶段之后,摩擦因数稳定在 0.4 左右的水平上,而添加了凹凸棒石黏土的油样的磨合阶段明显比基础油的磨合阶段平稳,且最终摩擦因数稳定在 0.2 左右。图 2(c)(d)是不同载荷条件下摩擦副磨损率的对比

比,可以看出,当载荷为 20 N 时,添加凹凸棒石粘土后,上试样和下试样的磨损率最低,分别为 $0.91 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 和 $2.95 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,较基础油润滑时分别降低了 59.05% 和 85.48%。这说明当载荷为 20 N 时,凹凸棒石粘土表现出最好的抗磨性能。

当载荷为 50 N,频率为 10 Hz 条件下,两种油样磨损表面的 SEM 形貌如图 3 所示。基础油润滑时,磨损表面主要以大面积的剥落深坑为主,说明此时磨损形式为黏着磨损。而添加了 0.4% 凹凸棒石黏土的油样磨损表面呈磨粒磨损特征,表面损伤程度明显降低。

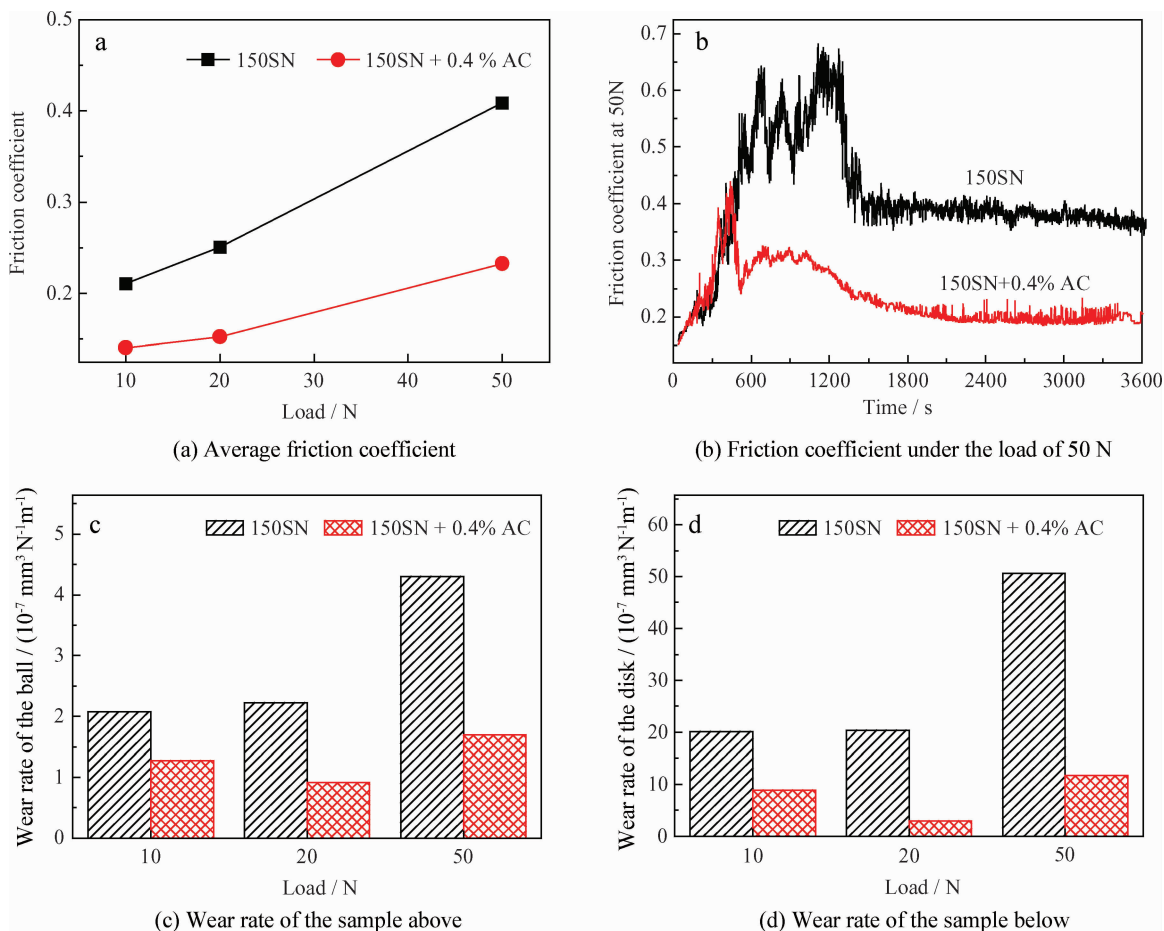


图 2 频率 10 Hz 时不同载荷条件下的摩擦学性能

Fig. 2 Tribological properties under different load when the frequency is 10 Hz

2.2 不同频率条件下凹凸棒石黏土润滑油添加剂的摩擦学性能

根据前述试验,在 20 N 条件下凹凸棒石粘土表现出最好的抗磨性能,因此固定载荷 20 N,在不同频率条件下测试了两种油样的摩擦学性能,结果如图 4 所示。可以看出,随频率(摩擦速率)的升高,基础油和 0.4% 凹凸棒石黏土油样的平均摩擦因数也逐渐升高(如图 4(a)),同时含 0.4% 凹凸棒石黏土油样的平均摩擦因数均较基础油的平均摩擦因数低,降低幅度均达到 40% 左右。图 4(b)为 50 Hz 条件下摩擦因数的对比,可以看

能,结果如图 4 所示。可以看出,随频率(摩擦速率)的升高,基础油和 0.4% 凹凸棒石黏土油样的平均摩擦因数也逐渐升高(如图 4(a)),同时含 0.4% 凹凸棒石黏土油样的平均摩擦因数均较基础油的平均摩擦因数低,降低幅度均达到 40% 左右。图 4(b)为 50 Hz 条件下摩擦因数的对比,可以看

出，基础油润滑条件下，摩擦因数较高，且震动很大，而含 0.4% 凹土的油样润滑条件下，摩擦因数较低，摩擦过程相对平稳。图 4(c) 和 (d) 分别示出了上下试样磨损率随频率的变化，可见，在相同频率条件下，含 0.4% 凹土油样较基础油的体积磨损率都有所降低。

图 5 示出了 20 N, 50 HZ 条件下磨损表面的 SEM 形貌。由图可见，基础油润滑时，磨损表面由大量的塑性变形和少量犁沟组成，呈塑性去除的磨损形成。而添加了 40% 凹凸棒石黏土的磨损表面则相对光滑平整，说明此时磨损形式主要为磨粒磨损。

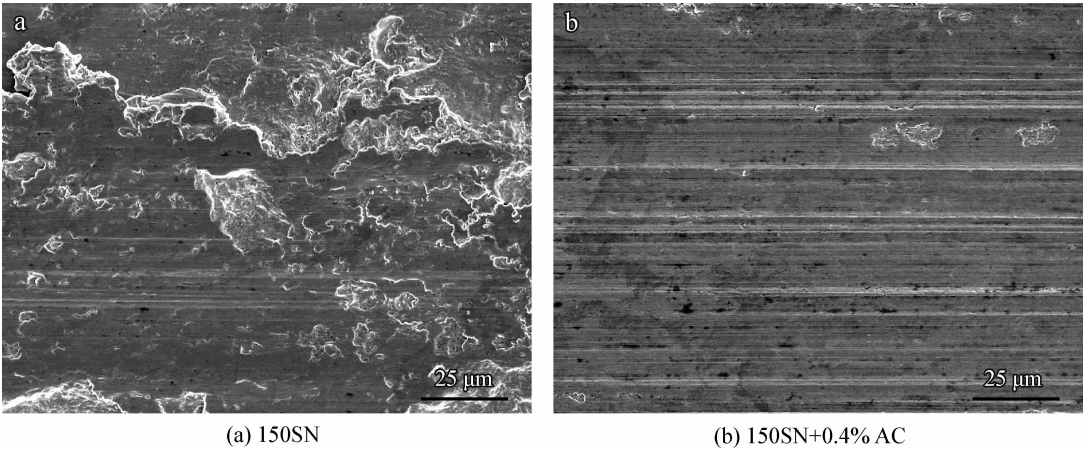


图 3 载荷 50 N 条件下磨损表面 SEM 形貌
Fig. 3 SEM morphology of the wear traces at 50 N

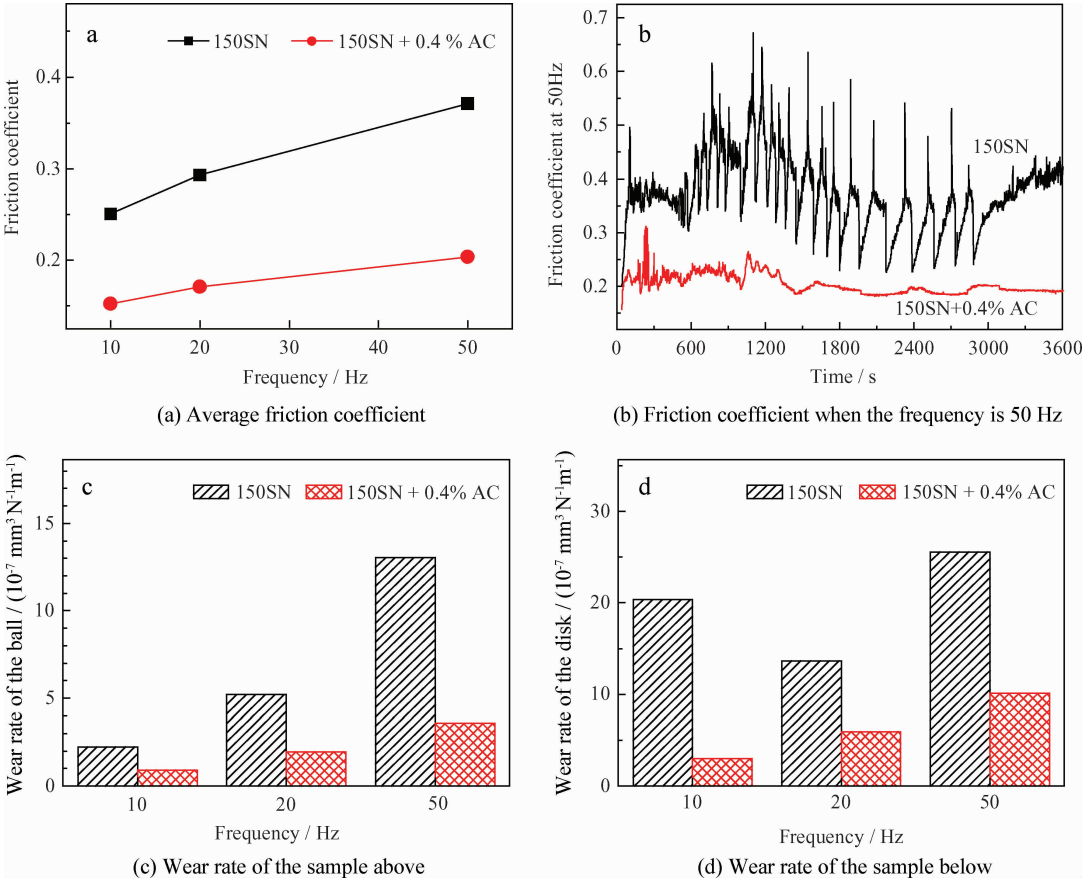


图 4 固定载荷 20 N 时不同频率条件下的摩擦学性能
Fig. 4 Tribological properties of different frequency under a fixed load of 20 N

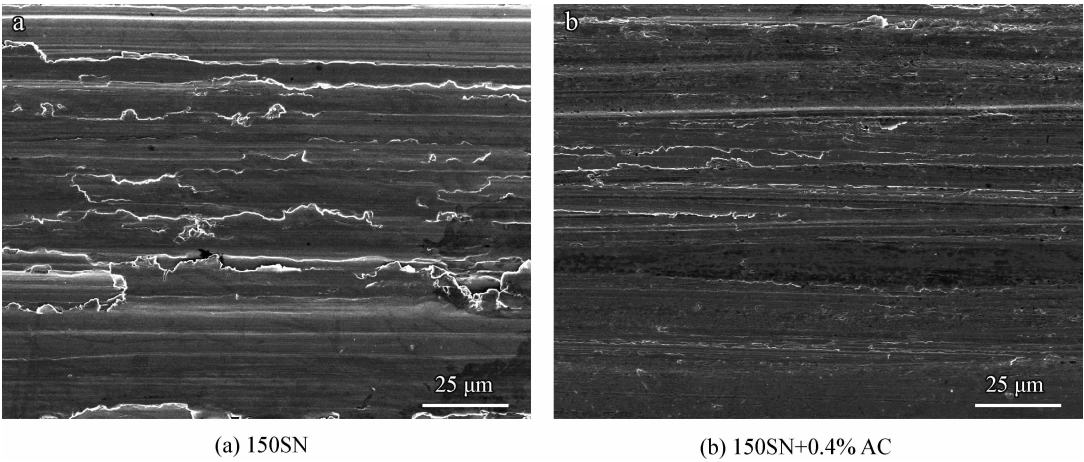


图 5 50 Hz 条件下磨损表面 SEM 形貌
Fig. 5 SEM morphology of the wear traces at 50 Hz

2.3 磨损表面化学元素分析

对 20 N、10 Hz 条件下磨损表面元素组成进行了 EDS 分析,结果如图 6 所示。两种润滑条件下,摩擦表面均主要由 Fe、C 和 O 元素组成。而 0.4%凹凸棒石黏土存在时,磨损表面只有极微量的 Mg、Al 和 Si 等添加剂元素,而 O 元素的含量较基础油润滑时显著提高。分析认为:凹凸棒石黏土与蛇纹石具有相似的化学成分和晶体结

构,其晶体结构中包含大量活性原子团和不饱和键:Si-O-Si,O-Si-O,O-H-O,OH-Mg-OH(O)和 OH⁻。纳米态的凹凸棒石黏土易于吸附在摩擦副表面,在摩擦挤压和剪切应力作用下解离破坏时,释放高活性的 O²⁻、O 和自由水(H₂O)。这些高活性的氧使摩擦副中的渗碳体(Fe₃C)氧化,形成细小的纳米铁氧体颗粒,并最终形成了性能优异的自修复保护层^[5,11-12]。

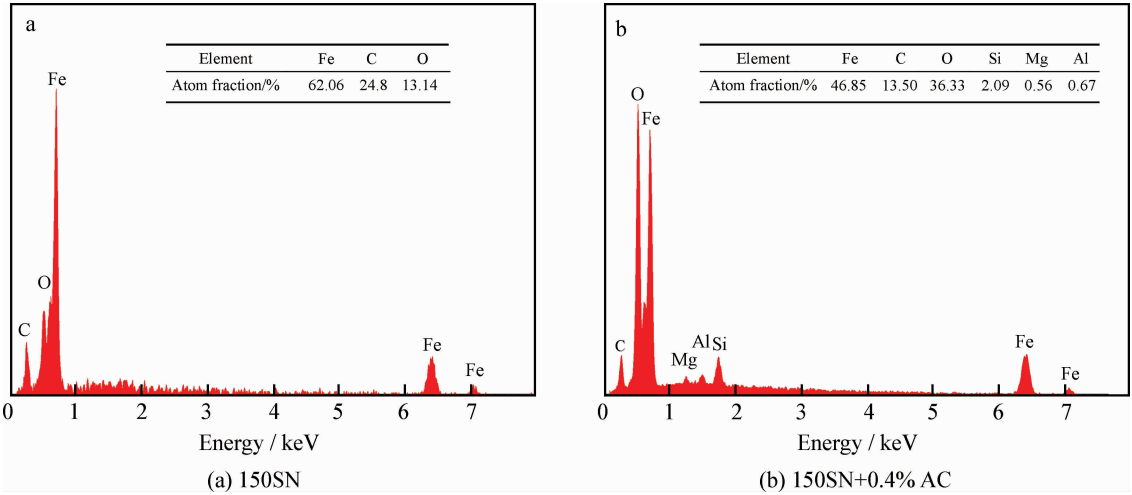


图 6 不同润滑条件下磨损表面 EDS 能谱图
Fig. 6 EDS energy spectrum of worn surface under different lubrication conditions

3 结 论

- (1) 凹凸棒石黏土作为润滑油添加剂可有效起到减摩和抗磨的效果。
- (2) 磨损表面 SEM 观察表明,基础油润滑

条件下磨损表面存在大量较深的犁沟、塑性变形甚至剥落,而添加了凹土的油样润滑条件下,磨损表面较为光滑平整。说明凹凸棒石粘土作为润滑油添加剂可以改善摩擦副表面状态,使磨损状态从严重的黏着磨损或塑形去除形式转变为

程度较轻的磨粒磨损状态。

(3) 添加了凹凸棒石黏土的油样润滑条件下磨损表面除了 Fe、C 元素外, 还含有微量的 Mg、Al 和 Si 元素, 同时 O 元素含量较基础油润滑时显著提高。这说明凹凸棒石黏土促进了磨损表面氧化物保护膜的形成, 这与蛇纹石的自修复机理相似。

参考文献

[1] 张嗣伟. 我国摩擦学工业应用的节能潜力巨大 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(2): 49-52.

[2] 徐滨士, 朱绍华, 等. 表面工程的理论与技术(第二版) [M]. 国防工业出版社, 2010.

[3] 许一, 于鹤龙, 赵阳, 等. 层状硅酸盐自修复材料的摩擦学性能研究 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(3): 58-61.

[4] 郭延宝, 徐滨士, 马世宁, 等. 羟基硅酸盐润滑油添加剂对 45# 钢/球墨铸铁摩擦副摩擦磨损性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2004, 24(6): 512-516.

[5] 杨鹤, 李生华, 金元生, 等. 修复剂羟基硅酸镁存在时钢摩擦副的摩擦磨损特性研究 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25(4): 308-311.

[6] Lu Y L, Li Z, Yu Z Z, et al. Microstructure and properties of highly filled rubber/clay nanocomposites prepared by

meltblending [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 2903-2913.

[7] Wang L H, Sheng J. Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgite Nanocomposites [J]. Polymer, 2005, 46: 6243-6249.

[8] Chen C H. Effect of attapulgite on the crystallization behavior and mechanical properties of poly (butylene succinate) nanocomposites [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69: 1411-1414.

[9] Shen S Y, Yang M, Ran S L, et al. Preparation and Properties of Natural Rubber /Palygorskite Composites by Co-Coagulation Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension [J]. Journal of Polymer Research, 2006(10): 469-473.

[10] 陈天虎. 苏皖凹凸棒石粘土纳米尺度矿物学及地球化学博士学位论文 [D]. 合肥工业大学, 2003.

[11] 杨鹤, 王闽南, 王锋, 等. 金属磨损自修复技术 (ART) 在 100 台大功率内燃机车上的应用试验 [J]. 材料保护, 2004, 37(7): 60-62.

[12] 金元生. 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 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(1): 45-50.

作者地址: 北京市丰台区长辛店杜家坎 21 号 10072
Tel: (010) 6671 8541
E-mail: sunrise_hit@163.com

• 本刊理事介绍 •

吴晓红

吴晓红, 高级工程师, 1964 年生。1986 年获上海科技大学理学学士学位, 1998 年任上海出入境检验检疫局高级工程师, 现为上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心副主任, 同时兼任橡胶检测国家重点实验室、农药检测国家重点实验室、涂料安全卫生检测国家重点实验室主任, 并任全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会委员。主要研究领域: 擅长跟踪、积累与专业技术领域相关的法律法规, 开拓检验检疫领域新技术, 开发多种敏感新商品如建筑用涂料、食品接触材料、各类橡胶原料、固体废物、农药等的检验技术, 并就化学品领域检验疑难问题、检验索赔问题以及入境不合格案例多次带领技术人员同世界知名跨国公司就质量问题进行技术交流及谈判, 负责的国家重点实验室享誉检验检疫系统乃至世界知名企业。发表学术论文 10 篇, 授权应用专利 2 项, 获得省部级科技三等奖 4 项, 建立检验检疫行业标准 4 项。获得的荣誉为: 1999 年被上海检验检疫局评为先进科技工作者。