doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.05.005

高铼酸锌宽温度混杂润滑行为探索*

王俊海,刘 阳,段德莉,李 曙

(中国科学院金属研究所 专用材料与器件研究部, 沈阳 110016)

摘 要:采用水溶液法制备了高铼酸锌粉末,并通过表面活性剂将一定质量分数的高铼酸锌分散到聚 α 烯 烃基础油中。利用 MMW-10 四球试验机和 UMT-2M 摩擦试验机分别测试了高铼酸锌作为油品添加剂的 极压性能和宽温域的减摩性能。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱仪 (XPS)等分析了高铼酸锌物相、磨痕形貌及磨痕表面元素价态。四球试验结果表明:经含质量分数 0.5%高 铼酸锌添加剂油品润滑的摩擦因数以及磨斑直径较纯基础油分别降低了 13.3% 和 16.8%,高铼酸锌可以提 高油品的润滑性能。宽温度摩擦试验表明:随着温度上升,含有高铼酸锌添加剂油品润滑的摩擦副摩擦因 数较纯基础油润滑的摩擦因数均有不同程度的降低。这主要是因为高铼酸锌固有的质软属性,以及在高温 段发生晶形转变,在摩擦表面与基体自生的氧化物共同形成了减摩层,降低了摩擦因数。

关键词:高铼酸锌,添加剂,宽温度,减摩

中图分类号: TH117 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)05-0045-07

Exploration on Hybrid Lubricating Behavior of Znic Perrhenate in a Wide Temperature Range

WANG Jun-hai, LIU Yang, DUAN De-li, LI Shu

(Division of Special Materials and Devices, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract: The zinc perrhenate used as oil additive was synthesized via aqua-solution method in this study, and was dispersed into poly afar olefins (PAO) with surface-active agents. Its tribological properties were examined by MMW-10 four-ball tester and UMT-2M testing machine. Additionally, investigations were performed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscope (XPS) to explain the possible mechanism of antifriction behaviors. The four-ball test results show that compared to the base oil, the friction coefficient and wear scar diameter (WSD) of oil with 0.5% znic perrhenate additive are reduced by 13.3% and 16.8%, suggesting the znic perrhenate additive can improve the lubricating property of the base oil under four-ball test condition. Frictional tests in wide temperature range suggested that oil containing znic perrhenate additive exhibits better friction-reducing performance during the elevated temperature process due to its intrinsic shear susceptible property and crystalline change under high temperature condition, which can form a protective layer with some native oxides of the disc sample, thus friction is reduced.

Key words: znic perrhenate; additive; wide temperature range; friction-reducing

0 引 言

目前,软金属及其单氧化物作为固体润滑介 质广泛应用于减摩领域^[1-2]。但随着工况温度的 日益提高以及在运动部件频繁变温的复杂工况 下,单一品种的金属或其氧化物由于工作温度区 间窄而难以具备从低温到高温的全面减摩功

收稿日期:2014-08-18; 修回日期:2014-09-10; 基金项目: *国家自然科学基金(51175489) 作者简介:王俊海(1983-),男(汉),辽宁沈阳人,博士生;研究方向:固体润滑材料

网络出版日期: 2014-09-25 16:05; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140925.1605.004.html 引文格式: 王俊海,刘阳,段德莉,等. 高铼酸锌宽温度混杂润滑行为探索 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 45-51.

能^[3]。因此,近年来复合氧化物由于其具有良好的热稳定性、质软且各向异性及较宽的工作温度 作为润滑材料越来越多的得到科研工作者的关 注^[4-5]。双氧化物作为润滑材料当其以盐的形式 存在时相比于单氧化物具有更低的莫氏硬度和 剪切强度^[6]。此外,即使在高温度段双氧化物分 解,其分解产物亦是良好的润滑剂。因此,双氧 化物作为润滑剂可以拓宽其应用温度区间,可能 成为一种具有开发前景的润滑剂。Murray 等研 究了钴的钼酸盐和钨酸盐对钴合金/氮化硅陶瓷 摩擦副的高温润滑作用,结果表明,它们是潜在 的高温固体润滑剂^[7];Mr. Voevedin 等分析了钼 酸银和钨酸银的化学性质及晶体结构,认为它们 的层状结构有利于减摩^[8]。

科研工作者于 20 世纪合成了高铼酸盐这类 金属双氧化物并且对它的晶体结构等特性进行 了分析^[9],但是,对于其摩擦学行为报道较少。 文献[10]和[11]已对铼合金以及铼的双氧化物 减摩行为做了一定探索和研究。本文将高铼酸 锌作为润滑剂加入到基础油中,深入研究其减摩 行为,以实现低温油润滑——高温固体润滑的混 杂润滑模式,最终实现宽温混杂连续润滑效果。

1 试验部分

1.1 润滑材料制备

首先将 0.003 mol 纯 Re 粉(0.558 6 g)以搅 拌方式加入到 20 mL 30% H₂O₂ 中,待 Re 粉全 部溶 解 后 加 热 蒸 发 去 除 多 余 的 H₂O₂,得 到 HReO₄ 溶液;然后向其中加入过量氧化锌,边加 边搅拌使反应充分进行,反应结束后过滤掉未反 应的残渣;在水浴锅上加热蒸发,得到的产物即 为相应的高铼酸锌^[12]。利用 D/max-2500PC 型 X 射线仪分析结晶产物结构;采用 FEI INSPECT -F50 型扫描电镜观察产物形貌和成分。

聚 α 烯烃(PAO)合成油因其良好的热稳定 性、抗氧化性以及对材料腐蚀作用小等优点,被 选为基础油(其物理性质见表 1),并辅以表面活 性剂将高铼酸锌长期稳定的均匀分散在油品中。 因此,选取适宜的表面活性剂以及工艺,成为解 决无机粒子在油品中稳定分散问题的关键。通 过大量的试验,最终选定聚乙二醇辛基苯基醚 (OP10)和十二烷基硫酸钠(SDS)作为表面活性 剂,具体分散工艺如下:制备质量分数为 1%的 OP10 与 SDS 表面活性剂体系(其中 OP10 与 SDS 的质量分数比为 95%:5%),将此表面活性 剂加入到基础油 PAO中,超声 30 min,得到含表 面活性剂的乳化油;然后将一定质量的高铼酸锌 微粒加入到乳化油中,以 1 500 r/min 的速度磁 力搅拌 30 min,得到具有稳定分散效果的含高铼 酸锌添加剂的油品。

表 1 基础油 (PAO) 的物理特性

Properties	Value
Viscosity (mm ² /s, 40 $^{\circ}$ C)	46.30
Viscosity (mm ² /s, 100 $^{\circ}$ C)	7.74
Flash point/°C	274
Viscosity index	136

1.2 摩擦试验

1.2.1 四球试验

用 MMW-10 四球摩擦磨损试验机分别测试 基础润滑油和含质量分数 0.5% 的高铼酸锌润滑 油摩擦学行为。所用钢球为轴承钢 GCr15,直径 为 12.7 mm,硬度为 64~66HRC。试验条件参 照国家标准 GB/3142-82,主轴转速 1 450 r/min, 在 392 N 载荷下持续试验 30 min,试验温度为室 温。每组试验重复 3 次,根据计算机记录的摩擦 因数以及通过光学显微镜测得的磨斑直径评价 不同油品的润滑性能。利用 FEI INSPECT-F50 型扫描电镜(SEM)观察磨斑形貌。

1.2.2 宽温摩擦学试验

在 UMT-2M 摩擦学试验机上研究高铼酸锌 添加剂油品的减摩行为。采取球/盘式圆周滑动 摩擦试验方式,所有试验采用的摩擦副均为 Si₃N₄陶瓷球(直径 4 mm,硬度 720~880 HV, Ra 为 0.02 μ m)和 GH4169 镍基高温合金盘(各 元素的质量分数为: C \leq 0.08%, Co \leq 1.0%, 2.8%~3.3% Mo, 0.3%~0.7% Al, 0.75%~ 0.15%Ti, 17%~21%Cr, 50~55%Ni, Fe 余量)。 试样尺寸为 ϕ 50 mm×3.9 mm,试验前表面经过 研磨抛光处理后用丙酮清洗。载荷为 2 N,速度 为 37.70 mm/s。大气条件下加热到设定温度 22、200、350、450 和 600 °C,分别滴加含有纯基础 油和含有高铼酸锌添加剂油品,进行 8 min 摩擦试 验(在每一个温度试验开始前,用导管滴加补充一 定量油品,且在试验过程中间歇式滴加油品)。

利用 FEI INSPECT-F50 型扫描电镜(SEM)、 ESCALAB250 表面分析仪(XPS)和 2206B 表面 粗糙度轮廓仪对不同试验温度条件下产生的磨 痕表面形貌、元素价态以及磨痕宽度进行分析。

2 结果与讨论

2.1 润滑材料的表征

水浴锅加热蒸发得到的结晶产物 XRD 图谱 如图 1 所示。结果表明,合成产物主相测定的 d 值与标准 PDF 卡片(83-0331)中的 d 值十分接 近,可以肯定主要合成产物即含结晶水的高铼酸 锌,其结构为三斜结构。有些谱线强度与标准卡 片差异的主要原因可能是由于试验采用的水溶 液合成法与标准卡片中的合成方法不完全相同, 而且在蒸干过程中不易完全去除结晶水。

将高铼酸锌粉末分散的沾在带导电胶的样 品台上,在扫描电镜下观测粉体形貌,见图 2。合 成方法中的蒸发结晶步骤易使晶体粒径长大且



图 1 合成产物的 XRD 图谱





图 2 合成产物形貌 Fig. 2 SEM morphology of synthesized perrhenates

不易控制晶粒大小。此外,合成高铼酸锌粉末含 有结晶水,也会使粒径增大。多数高铼酸锌呈疏 松状结晶且表面不光滑,这种特殊的疏松状结晶 方式可能对减摩起到有利作用。

2.2 四球试验结果分析

由图 3 可知,只含基础油润滑的摩擦因数曲 线在试验初始阶段较为平稳,而在 800 s 以后波 动较大,平均摩擦因数在 0.075 左右。含有质量 分数 0.5%Zn(ReO₄)₂添加剂油品润滑的摩擦因 数曲线相比于纯基础油较为平稳,尽管末段也略 有波动。全程平均因数大约为 0.065,比纯基础 油降低了 13.3%。图 4 为由纯基础油和含高铼 酸锌添加剂油品润滑的下球磨斑直径。由图可 知,由含高铼酸锌添加剂油品润滑的磨斑直径较 纯基础油减小了 16.8%,可见加入高铼酸锌微粒 后可以提高基础油的抗磨性能。



图 3 基础油和含 5%高铼酸锌油品的四球试验润滑的 摩擦因数

Fig. 3 The friction coefficient of PAO and PAO containing 0.5% Zn(ReO₄) under four-ball test condition



图 4 基础油和含 5%高铼酸锌油品润滑的磨斑直径 Fig. 4 Wear scar diameters of PAO and PAO containing 0.5% Zn(ReO₄)

图 5 为纯基础油和含 0.5%高铼酸锌添加剂 润滑的磨斑形貌。由图 5 可知,经纯基础油润滑 的下球磨斑表面犁沟较深较宽,且犁沟内部有明 显磨屑存在;而含高铼酸锌添加剂油品润滑的下 球磨斑表面较为平整光滑,磨痕细小,并未出现 较宽的犁沟,表明高铼酸锌的加入可明显改善磨 损状况。



(b) PAO 0.5% Zn(ReO₄)₂

图 5 纯基础油和含 0.5%高铼酸锌添加剂润滑的磨斑 形貌

Fig. 5 SEM morphologies of wear scars lubricated by PAO and PAO containing 0.5% Zn(ReO₄)₂

2.3 宽温度摩擦学行为

2.3.1 摩擦因数

首先,考察了纯基础油以及含有不同质量分 数高铼酸锌添加剂油品润滑的摩擦副摩擦因数 与温度间的关系。摩擦因数值随测试时间的增 加而波动,故在滴加油品后的平稳状态下取值, 同一温度下的摩擦因数取3次试验结果的平均 值,如图6所示。200℃以下,不同质量分数高铼 酸锌添加剂油品润滑的摩擦副的摩擦因数与纯 基础油润滑的摩擦副的摩擦因数相近,说明在低 温度段,基础油起润滑作用高铼酸锌添加剂没有 影响基础油的润滑性能。350℃以后,基础油开 始分解或者挥发,摩擦因数开始攀升,高铼酸锌添加剂开始起润滑作用。在 350~600 ℃温度 段,不同质量分数高铼酸锌添加剂油品润滑的摩 擦副摩擦因数均低于纯基础油润滑的摩擦因数, 特别在 600 ℃时,高铼酸锌添加剂油品的摩擦因 数明显低于纯油品摩擦因数,其中含 0.5%高铼 酸锌油品摩擦因数达到 0.2,而含 1.0%高铼酸锌 油品摩擦因数接近 0.19,说明高铼酸锌具有良好 的高温减摩性能。此外,0.5%的高铼酸锌添加 量与1.0%的高铼酸锌添加量的摩擦因数差别不 大,因此,从分散稳定性以及节约资源的角度考 虑,0.5%的添加量可满足实际应用。



图 6 不同温度下纯基础油和含不同质量分数 Zn (ReO₄)₂ 添加剂油品润滑摩擦副的平均摩擦因数

Fig. 6 Friction coefficient values of base oil and oil with different mass fraction of $Zn(ReO_4)_2$ as additive at different temperatures

2.3.2 磨损形貌分析

为了更好的研究高铼酸锌的减摩行为,利用 扫描电镜对磨痕进行分析。图7和图8分别为不 同温度下纯基础油和含0.5%Zn(ReO₄)2添加 剂油品润滑摩擦副的磨痕形貌。如图7所示,只含 纯基础油润滑的磨痕表面在350、450和600℃时 均有明显的塑形变形流动层和犁沟存在,磨损机 制主要为粘着磨损,说明基础油尽管在低温度段 有良好的润滑能力,但随着温度升高,油品挥发 分解后,润滑能力消失殆尽。

由图 8 可见,在不同温度段,磨痕里都有明显的添加剂存在。在 350 ℃时,润滑方式由流体 润滑转变成边界润滑,减摩层为未被完全氧化的 油品、高铼酸锌添加剂及部分高温合金的氧化物 共同组成。高铼酸锌添加剂颗粒细化,且形成连 续较均匀的膜层,此时的摩擦因数较纯基础油时 的摩擦因数大大降低。450 ℃时,摩擦因数较 350 ℃升高,观察磨痕形貌,发现磨痕表面犁沟较 350 ℃时深,且塑性变形较明显,这主要是因为基 础油已经挥发殆尽,润滑方式由边界润滑转变成 固体润滑。600 ℃时,磨痕内添加剂浓度明显提高,这主要是温度升高时,在循环应力条件下磨痕中的添加剂粉末被压实的程度提高,更加致密。此外随着温度升高,高铼酸锌变得更加质软,更易碾压,并与合金自生的氧化物结合在一起。



(a) 350 °C

(b) 450 °C

(c) 600 °C





(a) 350 °C

(b) 450 °C

(c) 600 °C

图 8 不同温度下含 0.5% Zn(ReO₄)₂ 添加剂油品润滑摩擦副的磨痕的 SEM 形貌 Fig. 8 SEM morphologies of wear scars lubricated by PAO containing 0.5% Zn(ReO₄)₂ at different temperatures

2.3.3 磨痕宽度分析

由图 9 可知,高温段纯基础油润滑的磨痕宽度 在 350、450 和 600 ℃时分别为 297、323 和 302 μm; 含 0.5%高铼酸锌添加剂油品润滑的磨痕宽度在 350、450 和 600 ℃时分别为 285、293 和 268 μm。 由于磨痕宽度与磨痕表面的塑性变形有密切关 系,因此可以表明,高铼酸锌在高温段经过摩擦 碾压可以更有效的粘着于基材表面,减少磨痕表 面的塑形变形,使磨痕表面更加光滑,起到减少 磨损的效果。

2.3.4 结构分析

王静波等研究了钨酸铅的高温润滑特性,发现钨酸铅作为润滑剂只有当摩擦表面的温度接 近或达到其软化温度时,钨酸铅的剪切强度降低 才会呈现良好的高温润滑性^[13]。Peterson 认为 具有润滑作用的氧化物熔点均较低,且熔点与硬 度有近似成线性对应关系^[3],熔点越低的氧化 物,其莫氏硬度越低。文献[14]指出,高铼酸锌



图 9 不同温度下经由不同润滑剂润滑的磨痕宽度 Fig. 9 The values of width of worn groove with different lubricants at different temperatures

的熔点较低,仅为701℃,因此高铼酸锌莫氏硬 度较低,且随着温度的升高而更加质软。试验合 成高铼酸锌其主相在室温时是各向异性的有利 于固体润滑的三斜结构。为了进一步研究高铼 酸锌在 600 ℃的减摩机制,将高铼酸锌在 600 ℃ 保温 10 min,对保温产物进行 XRD 分析,如图 10 所示。结果表明,其主相 XRD 图谱与 89-6942PDF 卡基本一致,说明高铼酸锌在 600 ℃时



图 10 高铼酸锌 600 ℃保温 10 min XRD 图谱 Fig. 10 XRD patterns of Zn(ReO₄)₂ with insulation for 10 min at 600 ℃

发生晶型转变,由单斜结构转变为密排六方结构 且 c 轴长于 a 轴。由于密排六方结构较三斜结构 更易剪切^[15],因此经高铼酸锌添加剂油品润滑的 摩擦副在 600 ℃较 350 和 450 ℃时的摩擦因数 低。此外,在摩擦过程中,由于在摩擦过程中产 生的摩擦热和压力的共同作用,使磨痕表面的温 度会高于试验温度,因此在 600 ℃时,高温合金 表面会生成更多的氧化物,且高铼酸锌粉末会随 着温度升高变得更加质软,更易吸附于基体表 面,与高温合金自生氧化物共同形成减摩层,有 效的避免了摩擦副间的直接接触。

2.3.5 磨痕表面成分及价态分析

图 11 给出了经历不同温度条件下磨痕表面 Zn2p、Ni2p、Fe2p 和 O1s 这 4 种元素的 XPS 图 谱。以 600 ℃磨痕表面为例,O1s 的结合能位于 530.52 eV 处,对应于高铼酸锌中的氧元素;Zn2p 的峰位于 1 021.90 eV,对应于+2 价的锌离子;



图 11 不同温度经 0.5%含高铼酸锌添加剂油品润滑的磨痕盘面几种元素 XPS 图谱 Fig. 11 XPS spectra of some elements on the worn disc surfaces lubricated with oil containing 0.5% Zn(ReO₄)₂ at different temperatures

51

Ni2p 峰位于 855.26 eV,对应于 Ni 的氧化物; Fe2p 峰位于 710.70 eV,对应于 Fe₂O₃。可见,磨 痕表面减摩层的形成在摩擦过程中非常复杂。 这层减摩层中既有高温合金元素的自生氧化物, 也有高铼酸锌元素,它们在摩擦过程中,由于试 验温度、摩擦功和摩擦热的作用,不断的被碾压, 使减摩层牢牢的粘结于高温合金基体表面。

2.3.6 双氧化物离子势的讨论

试验结果表明,双氧化物高铼酸锌在高温段 对于降低摩擦副的摩擦因数起主要作用,这种效 应在 600 ℃时体现尤为明显。这类复合氧化物 作为润滑剂的研究表明,它们具有较低的硬度和 剪切强度^[13]。Erdemir 通过晶体化学方法解释 了双氧化物在高温段能够维持低摩擦因数的原 因,主要在于这类双氧化物是由两种离子势差较 大的单氧化物组成[16]。一方面,随着双氧化物离 子势差增大,阴离子能够更好的屏蔽阳离子,并 使阳离子与其临近的阳离子间的交互作用减弱, 因此在升温过程中,双氧化物呈现低的硬度和剪 切力;另一方面,随着双氧化物离子势差增大,它 们所形成的化合物的稳定性增强。这种稳定的 化合物可以使摩擦副之间的吸引减弱,即降低摩 擦接触面间的附着力,从而降低摩擦因数和磨损 量。试验中,ZnO的离子势为1.4,Re₂O₇的离子 势为12.5,可见两种氧化物离子势差值较大,根 据 Erdemir 提出的理论 Zn(ReO₄)₂ 具有低剪切 强度性质而具有减摩效果,与试验结果相符。

3 结 论

(1)高铼酸锌添加剂可以有效的提高基础油 PAO的抗磨减摩能力,载荷 392 N条件下含质量 分数 0.5%高铼酸锌油品较纯基础油摩擦因数下 降 13.3%,磨斑直径减小 16.8%,并可以改善钢 球磨斑表面的磨损状况。

(2) 高铼酸锌添加剂因其质软且随温度升高 发生晶型转变,使 PAO 具有良好的高温润滑效果。

(3)合成高铼酸锌作为油品添加剂,与 PAO 复配可以实现混杂润滑模式,达到宽温度有效润滑的目的。

参考文献

[1] 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性 [M]. 北京:清华大学

出版社,1993.

- [2] 薛群基,吕晋军.高温固体润滑研究的现状及发展趋势 [J].摩擦学学报,1999,19(1):91-96.
- [3] Peterson M B, Calabrese S J, Li S Z, et al. Friction of alloys at high temperature [J]. Journal of Materials Science & Technology, 1994, 10(5): 313-316.
- [4] 陈金荣,李曙,叶萍萍,等.硫代钼酸镍的热稳定性及其摩 擦学性能研究[J].摩擦学学报,2001,21(2):114-117.
- [5] Ye P P, Jiang X X, Li S, et al. Preparation of NiMoO₂S₂ nanoparticle and investigation of its tribological behavior as additive in lubricating oils [J]. Wear, 2002, 253: 572–575.
- [6] Peterson M B, Calabrese S J, Stupp B. Lubrication with naturally occuring doube oxide films [R]. Maryland: Wear Sciences Corporation, 1982.
- [7] Murray S F, Calabrese S J. Effect of solid lubricants on low speed sliding behavior of silicon nitride at temperatures to 800 °C [J]. Lubricating Engineering, 1993, 49(12): 955-964.
- [8] Stone D, Liu J, Singh D P, et al. Layered atomic structures of double oxides for low shear strength at high temperatures [J]. Scripta Mater, 2010, 62: 735-738.
- [9] Varfolomeev M B, Zemenkova A N, Chrustalev V N, et al. Crystal structure of copper perrhenate tetrahydrate, Cu (ReO₄)₂ • 4H₂O [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1994, 215: 339-342.
- [10] 熊党生,李溪滨,李诗卓,等. 铼酸铁高温润滑行为和配 副关系[J]. 中国有色金属学报,1995,5(3):115-118.
- [11] 刘林林,李曙,刘阳. 钴、钙和铜的高铼酸盐的高温减摩行 为初探[J]. 摩擦学学报,2010,30(6):554-560.
- [12] Smith W T, Maxwell G E. The salts of perrhenic acid ([]): the iron family and manganese [J]. Journal of the American Chemical Society, 1949, 71(2): 578-580.
- [13] 王静波, 孟秀坤, 黄业中, 等. 钨酸铅高温润滑特性的研究 [J]. 摩擦学学报, 1992, 12(1): 81-87.
- [14] Smith W T, Maxwell G E. The salts of perrhenic acid (VI): the group II cations, copper(II) and lead(II) [J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73: 658-660.
- [15] Sliney H E, Solid lubricant materials for high temperatures-a review [J]. Tribology International, 1982, 13: 303-315.
- [16] Erdemir A. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides [J]. Tribology Letters, 2000, 8(2/3): 97-102.

作者地址: 辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号 110016 中国科学院金属研究所专用材料与器件研究部 Tel: (024) 2397 1775 E-mail: jhwang10b@imr. ac. cn