

羟基硅酸镁粉体表面改性及作为润滑油 添加剂的摩擦学性能研究

贾陆营^{1a,2}, 连勇^{1a,2}, 张津^{1a,2}, 黄进峰^{1b}, 马旻昱^{1a,2},
张曙光^{1a,2}, 赵超^{1a,2}, 余强^{1a}

(1.北京科技大学 a.新材料技术研究院 b.新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;
2.北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 1000083)

摘要: **目的** 研究羟基硅酸镁粉体表面改性及作为润滑油添加剂的摩擦学性能, 提高羟基硅酸镁粉体在设备磨损表面的成膜性能, 减少磨损, 延长使用寿命。 **方法** 采用同步热分析仪 (SDT Q600), 分析羟基硅酸镁粉体的相变过程。采用不同的表面改性剂对羟基硅酸镁进行改性, 采用 MG-2000 型高速高温摩擦磨损试验机, 研究不同添加量和热处理温度对羟基硅酸镁摩擦性能的影响。 **结果** 羟基硅酸镁在常温到 500 °C 之间, 脱失吸附水; 500~800 °C 之间, 脱去层间水和结构水, 生成新的物相镁橄榄石; 800~860 °C 之间, 晶体结构发生重组; 860~1100 °C 之间, 发生镁橄榄石-顽辉石物相转变。经过油酸表面改性后, 羟基硅酸镁粉体表面引入了有机长链, 表面改性剂改性效果为: 油酸>司盘 80>硬脂酸>吐温 80>KH270>KH560。粉体质量分数为 10% 时, 短时间内易于达到磨损-自修复动态平衡, 具有良好的抗磨减摩效果。经过 200、400 °C 热处理的粉体具有较高的活性、分散性能和成膜性能。 **结论** 油酸能有效改善羟基硅酸镁粉体在润滑油中的分散性能, 200、400 °C 热处理能有效提高羟基硅酸镁粉体在润滑油中的分散性能和摩擦过程中的成膜性能。

关键词: 羟基硅酸镁; 表面改性; 热活化; 自修复; 摩擦; 磨损

中图分类号: TH117 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)04-0213-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.04.024

Surface Modification and Tribological Properties of Magnesium Silicate Hydroxide Powder as Lubricant Additive

JIA Lu-ying^{1a,2}, LIAN Yong^{1a,2}, ZHANG Jin^{1a,2}, HUANG Jin-feng^{1b}, MA Min-yu^{1a,2},
ZHANG Shu-guang^{1a,2}, ZHAO Chao^{1a,2}, YU Qiang^{1a}

(1.a. Institute for Advanced Materials and Technology, b. State Key Laboratory of
New Metal Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

收稿日期: 2019-07-18; 修订日期: 2020-02-29

Received: 2019-07-18; Revised: 2020-02-29

基金项目: 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室和北京市教委共建资助项目 (SYS100080419)

Fund: Supported by Beijing Key Laboratory of Corrosion, Abrasion and Surface Technology and Beijing Education Committee Co-Construction and Funding Project (SYS100080419)

作者简介: 贾陆营 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面处理。

Biography: JIA Lu-ying (1990—), Male, Master, Research focus: surface treatment of metal materials.

通讯作者: 连勇 (1987—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属材料表面处理。邮箱: liany09@126.com

Corresponding author: LIAN Yong (1987—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface treatment of metal materials. E-mail: liany09@126.com

引文格式: 贾陆营, 连勇, 张津, 等. 羟基硅酸镁粉体表面改性及作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 213-221.
JIA Lu-ying, LIAN Yong, ZHANG Jin, et al. Surface modification and tribological properties of magnesium silicate hydroxide powder as lubricant additive[J]. Surface technology, 2020, 49(4): 213-221.

2.Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to study the surface modification and friction properties of magnesium silicate hydroxide powder as the lubricant additive, so as to improve the film forming performance of magnesium silicate hydroxide powder on the worn surface of equipment, reduce the wear and prolong the service life. The phase transformation process of magnesium silicate hydroxide powder was analyzed by SDT Q600. The magnesium silicate hydroxide powder was modified by different surface modifiers. The effect of different concentration and heat treatment temperature on friction and wear properties of magnesium silicate hydroxide was studied by MG-2000 high speed and high temperature friction and wear tester. Magnesium silicate hydroxide desorbed the adsorbed water from room temperature to 500 °C, desorbed interlayer water and structural water from 500~800 °C and then formed new phase forsterite. Crystal structure was reconstructed between 800~860 °C, and forsterite- diopside phase transition occurred between 860~1100 °C. After surface modification with oleic acid, long organic chains were introduced into the surface of magnesium silicate hydroxide powder. The modification effect of surface modifiers was: oleic acid>Sipan 80>stearic acid>Tween 80>KH270>KH560. The dynamic balance of wear and self-repair could be easily achieved in a short time when the powder mass fraction was 10%, and good anti-wear and anti-friction effect could be achieved. Activity, dispersibility and film-forming properties could be effectively improved after heat treatment at 200 °C and 400 °C. Oleic acid can effectively improve the dispersibility of magnesium silicate hydroxide powder in lubricating oil. Heat treatment at 200 °C and 400 °C can effectively improve the dispersibility and film-forming properties of magnesium silicate hydroxide powder in lubricating oil.

KEY WORDS: magnesium silicate hydroxide; surface modification; thermal activation; self repairing; friction; wear

摩擦磨损是普遍存在的自然现象,磨损是材料与设备破坏和失效的主要形式之一,而润滑是降低摩擦,减小或避免磨损的有效技术。润滑添加剂在很大程度上决定了润滑剂的使用性能,发展具有良好性能的润滑添加剂是摩擦学领域的重要前沿课题^[1-3]。为了更好地减少摩擦表面的磨损,国内研究人员对具有抗磨减摩-自修复效果的润滑油添加剂进行了研究,特别是微纳米材料的发展与应用,为抗磨减摩-自修复润滑油添加剂的研究提供了新方向^[4-6]。例如,我国南京航空航天大学^[7]开展了利用空芯光纤自诊断、自修复的智能结构。中科院的赵晓鹏等^[8-9]提出了具有自修复行为的智能材料模型,并制作了具有自修复功能的智能材料样品。

近年来,国外在自修复材料方面的研究投入也较多,如日本学者研究了具有自组装、自修复特点的机械系统和利用环氧粒子进行自修复的智能材料系统^[10]。日本学者还利用具有自补偿性能的阳极多孔氧化铝进行纳米级有序图案的自修复研究^[11]。美国研究了对低速冲击具有自修复能力的树脂复合材料^[12]。美国的国家纳米技术计划(NNI)中,将设计和制造能进行自修复的纳米材料作为可能取得突破的长期目标^[13-15]。

摩擦磨损表面的自修复是指在摩擦过程中,利用摩擦产生的机械摩擦作用、摩擦-化学作用和摩擦-电化学作用,摩擦副与润滑材料产生能量交换和物质交换,从而在摩擦表面形成正机械梯度的金属保护膜、金属氧化物保护膜、有机聚合物膜、物理或化学吸附膜等,以补偿摩擦副的磨损与腐蚀,形成磨损自修复效应^[1]。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,降低摩擦因数,而且能直接吸附

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^[16-18]。然而,目前对羟基硅酸镁粉体表面改性及抗磨减摩-自修复机制尚不明确。因此,本文针对羟基硅酸镁粉体表面改性与抗磨减摩-自修复机制进行了研究。

1 实验

1.1 实验材料及制备

实验材料为经过射流粉碎的天然蛇纹石和安美不锈钢切削油(C24),粉体表面形貌如图1所示,切削油黏度(45 °C)为35~45 mm²/s,闪点>160 °C。磨损试样为25Cr3Mo2NiSiWVNb材料,经1000 °C淬

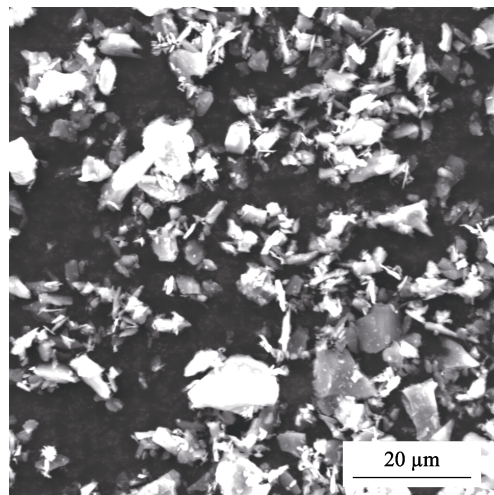


图1 羟基硅酸镁粉体 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphology of magnesium silicate hydroxide powder

火、650 °C 回火处理后为回火索氏体组织, 材料硬度为 37HRC。

1.2 实验方法

1.2.1 油样制备

使用 QM-3SP04 行星式球磨机对羟基硅酸镁粉体进行细化, 球磨参数选择如下: 5% (质量分数) 的过程控制剂 (无水乙醇), 球料比为 5 : 1, 球磨时间为 50 h, 转速为 600 r/min。

将油酸、司盘 80、硬脂酸、吐温 80、KH270、KH560 分别与球磨后的羟基硅酸镁粉体按一定质量比例混合后, 加入一定量的无水乙醇和润滑油超声振荡 50 min, 使用 HJ-3 恒温磁力搅拌器在 80 °C 的恒温条件下, 磁力搅拌 50 min, 将无水乙醇完全蒸发, 即可获得所需改性后的羟基硅酸镁润滑油。

1.2.2 分散性能检测

采用沉降高度比 (沉降比) 来评价羟基硅酸镁改

性后的分散效果, 沉降比 $= h_1/h_{\text{总}}$ (h_1 为清油, $h_{\text{总}}$ 为清油和混合液高度)。沉降比越小, 说明分散效果越好, 改性效果更为理想。

1.2.3 摩擦性能测试

使用 MG-2000 型高速高温摩擦磨损试验机进行摩擦实验。实验前使用丙酮清洗磨损试样和工装夹具, 去除污物。实验参数选择如下: 实验温度为常温, 主轴转速为 400 r/min, 载荷为 800 N, 对磨时间为 30 min。上摩擦副为直径 5 mm 的 YG8 硬质合金球, 下摩擦副为 25Cr3Mo2NiSiWVNB 钢制作的盘状试样。实验过程中, 下摩擦副随主轴转动, 硬质合金球在下摩擦副的带动下发生旋转滚动, 上下摩擦副接触面浸没于羟基硅酸镁油液中。随着实验的进行, 磨痕处油样得到不断补充, 工装如图 2 所示。采用精确度为 0.1 mg 的 FA1004N 型电子天平称取实验前后磨损试样的质量, 同一实验条件重复 3 次, 取其平均值。

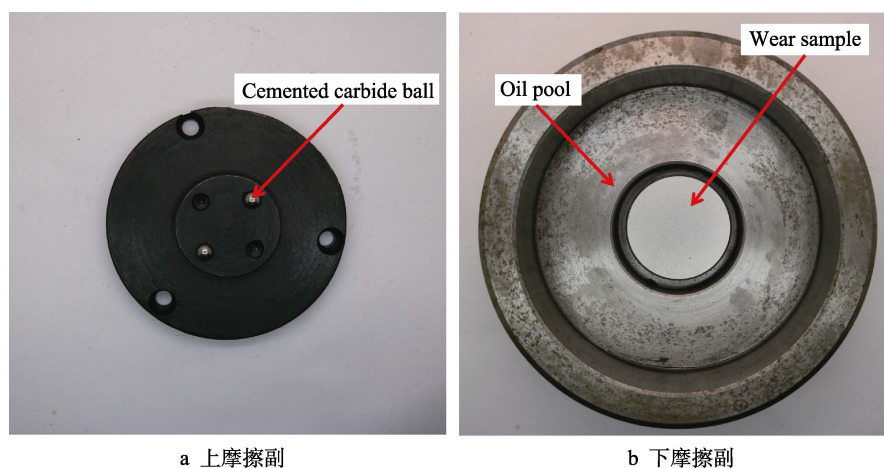


图 2 工装夹具图

Fig.2 Fixture drawings: a) upper friction pairs; b) lower friction pairs

采用 Phenom XL 型扫描电子显微镜对磨损表面形貌进行观察与分析。采用 TTR 3 型 X 射线衍射仪对磨损表面物相进行分析: 铜靶材, 衍射角度为 10°~90°, 扫描速度为 20 (°)/min。采用同步热分析仪 (SDT Q600) 分析羟基硅酸镁粉体相变过程。采用美国傅立叶转换红外光谱仪 (SPECTRUMONE, 7800-350CM) 对表面改性前后的羟基硅酸镁粉体进行光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 粉体粒径细化

图 3 为羟基硅酸镁粉体在球磨前后的粒径分布, 球磨前粉体比表面积为 1203 m²/kg, $D_x(90)$ 为 39.457 μm, 粉体整体粒径较大; 球磨后粉体比表面积为 2390 m²/kg, $D_x(90)$ 为 7.858 μm。球磨后, 粉体

明显得到细化, 表面裸露基团增多, 表面可以与更多的有机长链进行交联, 增强羟基硅酸镁的分散效果^[19]。

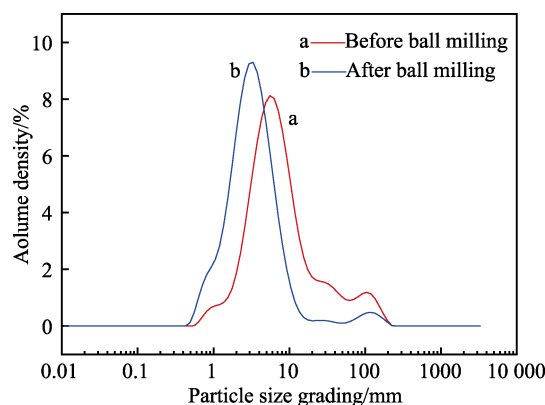
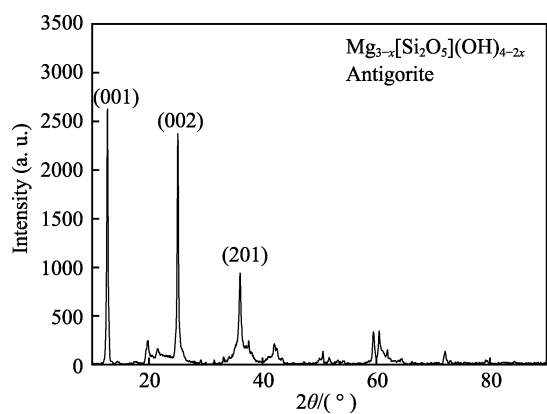


图 3 羟基硅酸镁球磨前后粒径对比

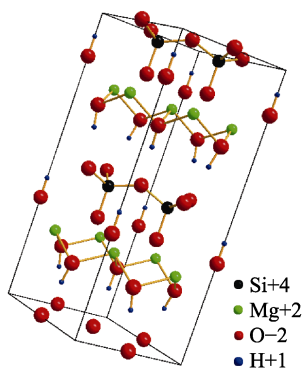
Fig.3 Particle size comparison of magnesium silicate hydroxide before and after ball milling

2.2 羟基硅酸镁粉体晶体结构与物相变化

羟基硅酸镁粉体的 X 射线衍射图和晶体结构如图 4 所示。羟基硅酸镁粉体的特征峰为(001)、(002)、(201), 为叶蛇纹石物相, 如图 4a 所示。根据 pdf-2004 卡片 07-0417 可知, 羟基硅酸镁属六方晶系, 空间群 P6₃cm(185), 结合文献^[20]原子位置信息, 使用 Diamond 软件对羟基硅酸镁的晶体结构进行重构。从图 4b 中可以看出, 羟基硅酸镁为层状结构, 其中羟基主要以两种方式存在: 一种为游离态(吸附于 SiO₂ 和 MgO 层间), 另一种与 MgO 以结合态存在。



a X射线衍射图



b 晶体结构图

图 4 羟基硅酸镁 X 射线衍射及晶体结构图

Fig.4 X-ray diffraction and crystal structure of magnesium silicate hydroxide: a) X-ray diffraction; b) crystal structure

图 5 为羟基硅酸镁粉体的 DSC-TGA 曲线。从热重分析曲线看, 室温~500 °C 为吸热阶段, 失重较少, 热流曲线不断升高, 没有新的衍生物生成, 这一阶段, 羟基硅酸镁脱去层间水; 500~800 °C 之间为主要的失重阶段, 从衍生物生成曲线可以看出, 450~780 °C 之间有新的衍生物生成, 690.60 °C 达到峰值, 从热流曲线可以看出, 在 450~800 °C 之间形成了一条较宽的吸热谷(686.54 °C), 在这一阶段, 羟基硅酸镁(天然叶蛇纹石)脱去结构水, 生成新的物相镁橄榄石(硅酸镁); 800~860 °C 阶段, 晶体结构发生重组, 镁橄榄石晶化, 在 842.37 °C 形成一个吸热峰^[21-23]; 860~1100 °C 阶段, 形成一个新的吸热峰, 并在 1024.5 °C 达

到峰值, 这一阶段, 质量并没有损失, 也并没有新的衍生物产生, 说明在这一阶段镁橄榄石转变为了顽辉石。

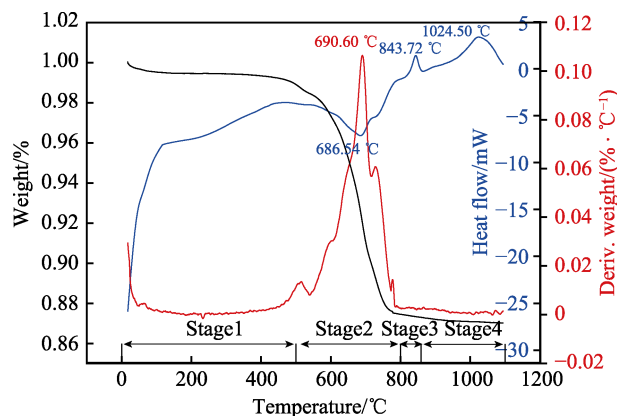


图 5 羟基硅酸镁的 DSC-TGA 曲线

Fig.5 DSC-TGA curve of magnesium silicate hydroxide

图 6 为不同温度下热处理 4 h 后的羟基硅酸镁粉体的 XRD 衍射图谱。从图中可以看出, 650 °C 热处理和未热处理粉体具有相同的特征峰, 没有发生物相变化; 700 °C 处理的粉体为羟基硅酸镁和镁橄榄石的两相混合物; 750 °C 处理的粉体完全为镁橄榄石。综合差热分析曲线和不同温度 X 射线衍射结果, 羟基硅酸镁的反应如方程式(1)。

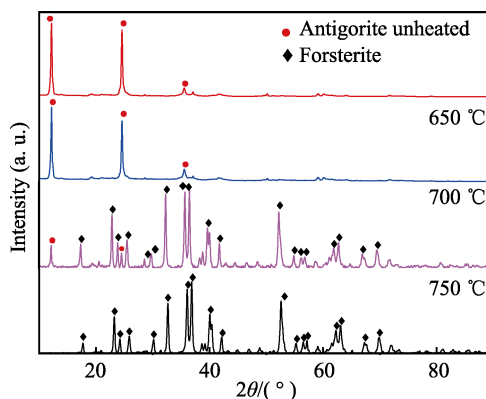
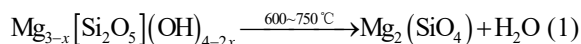


图 6 不同温度热处理后羟基硅酸镁粉体的 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns of magnesium silicate hydroxide powder after heat treatment at different temperature

2.3 羟基硅酸镁粉体表面改性及分散性能

图 7 为不同改性剂对粉体改性的效果图。从图中可以看出, 静止 24 h 后, KH270、KH560 改性的羟基硅酸镁油样出现明显分层现象, 5 天后基本沉降完全, 后续沉降比基本不发生变化; 硬脂酸改性的羟基硅酸镁润滑油于第 6 天出现团聚现象; 40 天后所有润滑油都出现了明显的分层现象, 其中油酸改性的润滑油沉降比最小, 硬脂酸、司盘 80 改性的粉体次之。改性效果依次为: 油酸>司盘 80>硬脂酸>吐温 80>KH270>KH560。

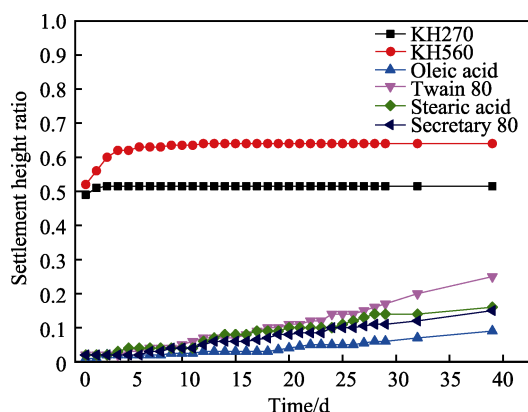


图 7 不同改性剂对沉降比的影响

Fig.7 Effect of different modifiers on settling ratio

图 8 为羟基硅酸镁粉体油酸改性前后的红外吸收光谱, 图中 a、b 分别为未改性、油酸改性后的羟基硅酸镁红外光谱。1、6、7 处为羟基硅酸镁 Mg—OH 伸缩振动峰、Si—O 伸缩振动峰和 Mg—O 键振动带; 2、3、4、5 为改性后引入的对称亚甲基(—CH₂—)、非对称亚甲基(—CH₂—)、羧基(C=O)、甲基(—CH₃)伸缩振动峰, 这与文献[24]研究结果一致。

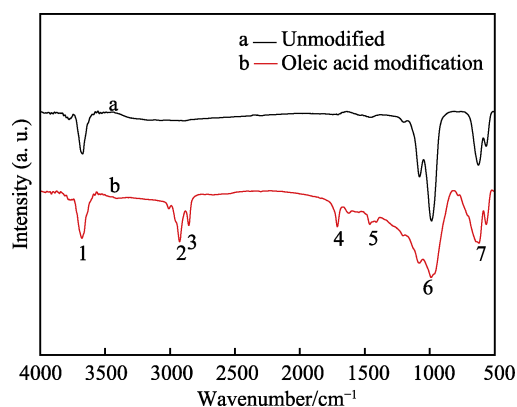
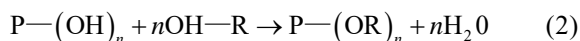


图 8 油酸改性剂表面改性前后羟基硅酸镁粉体红外吸收光谱

Fig.8 Infrared absorption spectra of magnesium silicate hydroxide powder before and after surface modification with oleic acid

油酸、硬脂酸、司盘 80、吐温 80 分子中的—OH 在实验中与羟基硅酸镁粉体表面的—OH 发生缩合反应, 反应如方程式(2)所示, 在粉体表面引入有机长链, 改善了粉体与基础油的吸附性, 使粉体长时间悬浮在基础油中而不沉降。KH270、KH560 在实验过程中与羟基硅酸镁粉体主要发生物理吸附, 随时间延长, 物理吸附效果逐渐降低, 所以改性效果较差。

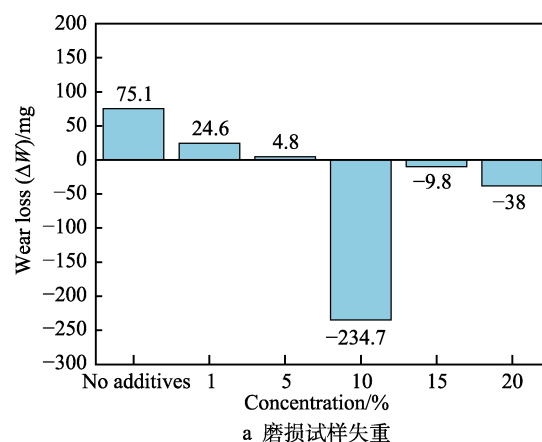


2.4 羟基硅酸镁粉体含量对摩擦性能的影响

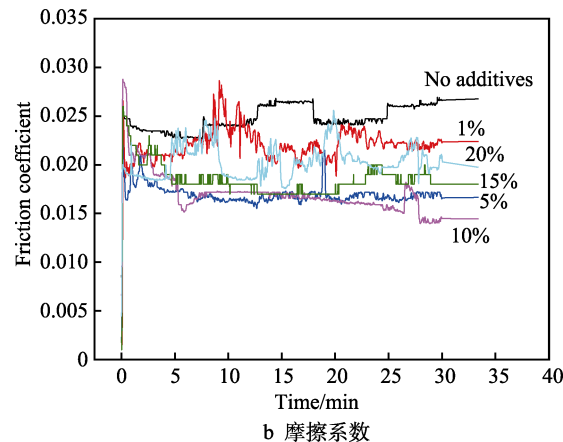
2.4.1 抗磨减摩性能

图 9 为油酸改性不同浓度羟基硅酸镁油样下磨

损试样的失重与摩擦系数。从图 9a、9b 中可以看出, 在不含添加剂及 1%、5% 分组下, 摩擦副失重逐渐减小, 10%、15%、20% 分组下, 摩擦副出现明显的增重现象, 其中 10% 分组增重最多, 为 0.2347 g。从图 b 中可以看出, 不含添加剂及 1%、5%、10%、15%、20% 羟基硅酸镁油样平均摩擦系数分别为 0.0267、0.0225、0.0166、0.0146、0.0190、0.0206。其中不含羟基硅酸镁的油样摩擦系数最高, 含 10% 羟基硅酸镁的油样摩擦系数最低。由此可以得出, 经油酸改性的 10% 羟基硅酸镁油样具有较好的抗磨减摩效果。



a 磨损试样失重



b 摩擦系数

图 9 油酸改性不同浓度羟基硅酸镁油样磨损试样失重与摩擦系数

Fig.9 Weight loss and friction coefficient of wear specimens of magnesium silicate hydroxide oil samples modified by oleic acid with different concentrations: a) weight loss of wear specimens; b) friction coefficient

2.4.2 磨损表面分析

图 10 为油酸改性不同浓度羟基硅酸镁油样下磨损表面 SEM 形貌。从图中可以看出, 不含添加剂分组的磨损试样表面有明显的犁沟, 1%、5% 分组表面犁沟现象有明显减弱, 10% 分组磨损试样表面最为光滑平整。分析认为, 在磨损试验过程中的瞬间高温高压下, 羟基硅酸镁在试样表面形成一层镁橄榄石(硅酸镁)膜层, 减小了试样的磨损。15%、20% 分组磨损试样表面同样也没有犁沟现象, 较为光滑平整, 在

表面上有明显的颗粒状物质。分析认为,由于浓度较高,磨损试验过程中,在试样表面除形成镁橄榄石(硅

酸镁)自修复膜层外,过量的羟基硅酸镁以颗粒状形态嵌入磨损表面。

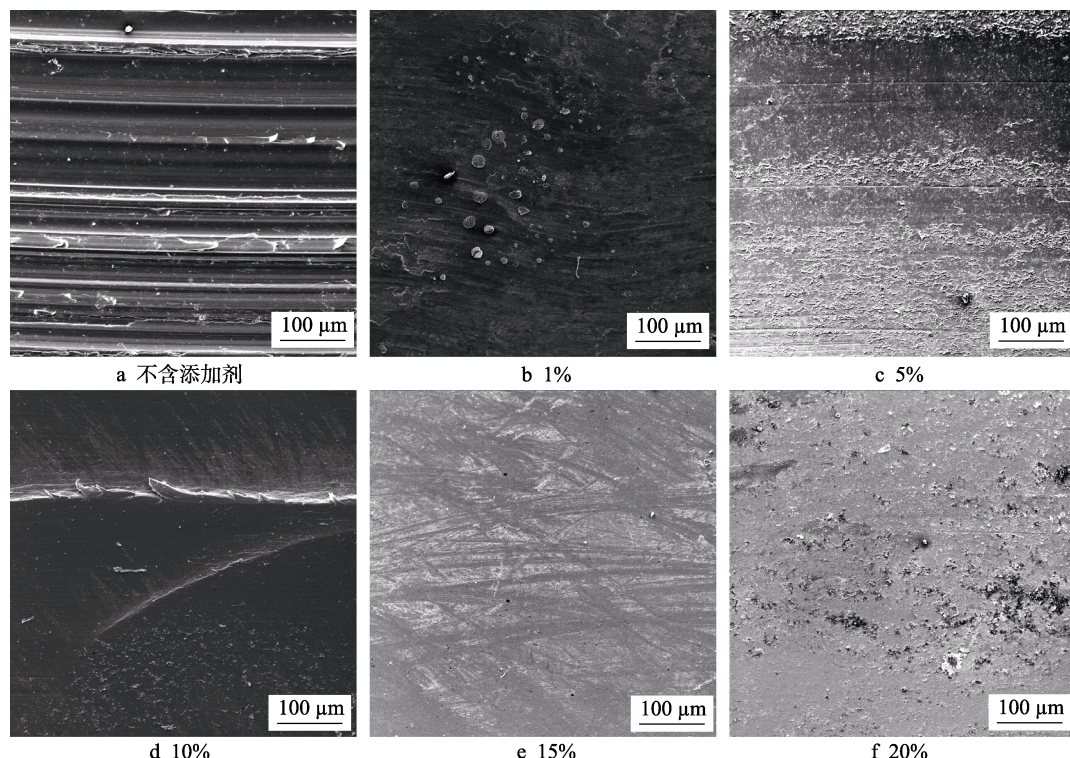


图 10 油酸改性不同浓度羟基硅酸镁油样下磨损表面 SEM 形貌

Fig.10 SEM morphology of wear surface of magnesium silicate hydroxide oil samples modified by oleic acid with different concentrations: a) no additives; b) 1%; c) 5%; d) 10%; e) 15%; f) 20%

从图 11 中可以看出,随着羟基硅酸镁浓度的增加,下摩擦副磨痕表面 Mg、Si 元素含量呈增加趋势:5%、10%、15%下,摩擦副磨痕表面 Mg、Si 元素含量没有太大差异;20%下,摩擦副磨痕表面 Mg、Si 元素含量大幅提高,分别为 2.47%和 1.84%。

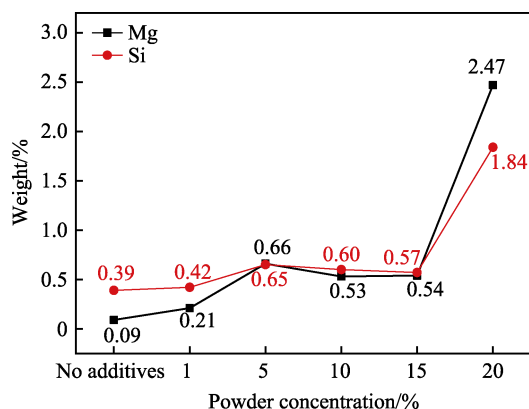


图 11 油酸改性不同浓度羟基硅酸镁油样下磨损试样表面 EDS 分析结果

Fig.11 EDS results on wear surface of magnesium silicate hydroxide oil samples modified by oleic acid with different concentrations

结合图 9a 表面改性不同浓度羟基硅酸镁油样下磨损试样的失重情况,分析认为:5%油样虽然能很

好地在磨痕表面沉积,但由于浓度太低,并不能达到最佳修复效果;10%油样在磨损过程中具有很好的自修复效果;15%的羟基硅酸镁在磨损过程中同时在磨损表面发生沉积和形成少量微颗粒,少量微颗粒的存在减少了上下摩擦副的接触,从而减少了羟基硅酸镁在磨损表面的沉积;20%的羟基硅酸镁由于浓度较高,在磨损表面发生沉积的同时形成较大微颗粒,由于微颗粒尺寸较大,在磨损过程中嵌入磨损表面,导致 Mg、Si 元素含量异常增加。

2.5 热活化温度对羟基硅酸镁摩擦性能的影响

2.5.1 热活化温度对粉体分散性能的影响

如图 12 所示,不同热活化温度对粉体油酸改性后分散效果的影响有较大差异。静止 12 h,经 600、800 °C 热活化的羟基硅酸镁润滑油出现明显分层;第 1~8 天,未活化及经 200、400 °C 热活化羟基硅酸镁润滑油沉降无明显差异;第 9 天后,未活化羟基硅酸镁润滑油沉降效果明显低于 200、400 °C 热活化羟基硅酸镁润滑油沉降效果;静置第 15 天后,未活化及 200、400、600、800 °C 热活化的羟基硅酸镁润滑油沉降高度比分别为 0.16、0.08、0.10、0.77 和 0.80。可以看出,经过 200、400 °C 热活化后,可以明显改善

羟基硅酸镁在润滑油中的分散效果,经过 600、800 ℃ 热活化后,羟基硅酸镁在油样中分散效果降低。

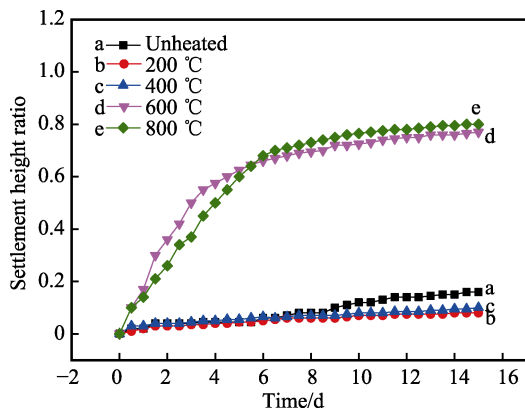


图 12 不同温度热活化对沉降效果的影响
Fig.12 Effect of thermal activation at different temperature on sedimentation

经过 200、400 ℃ 热活化后,羟基硅酸镁脱去层间水,表面活性剂—OH 与粉体中的有效—OH 结合更加充分,使羟基硅酸镁粉体分散性能进一步提高;经过 600、800 ℃ 热活化后,羟基硅酸镁脱去结构水,粉体失去部分有效—OH,表面活性剂与粉体反应减少,导致分散性能下降。

2.5.2 抗磨减摩性能

图 13 为不同温度热活化羟基硅酸镁油酸改性油样下试样的磨损失重情况。从图中可以看出,经过

200、400 ℃ 热活化的羟基硅酸镁油样在磨损过程中,几乎没有失重,这说明经过 200、400 ℃ 热活化的羟基硅酸镁具有良好的抗磨作用。经过 600、800 ℃ 热活化的羟基硅酸镁油样与未经过热活化的羟基硅酸镁油样相比,磨损失重明显增大,这说明经过 600、800 ℃ 热活化的粉体抗磨作用明显下降。

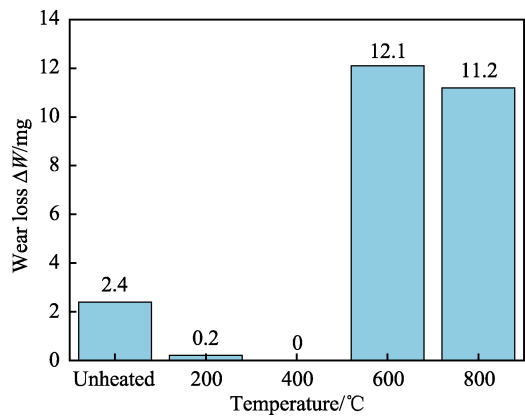


图 13 不同温度热活化羟基硅酸镁油酸改性油样下试样磨损失重情况
Fig.13 Wear and weight loss of oil samples modified by magnesium silicate hydroxide oleic acid activated at different temperature

2.5.3 磨损表面分析

图 14 为不同温度活化羟基硅酸镁油酸改性油样下磨损试样表面 SEM 形貌。从图中可以看出,未

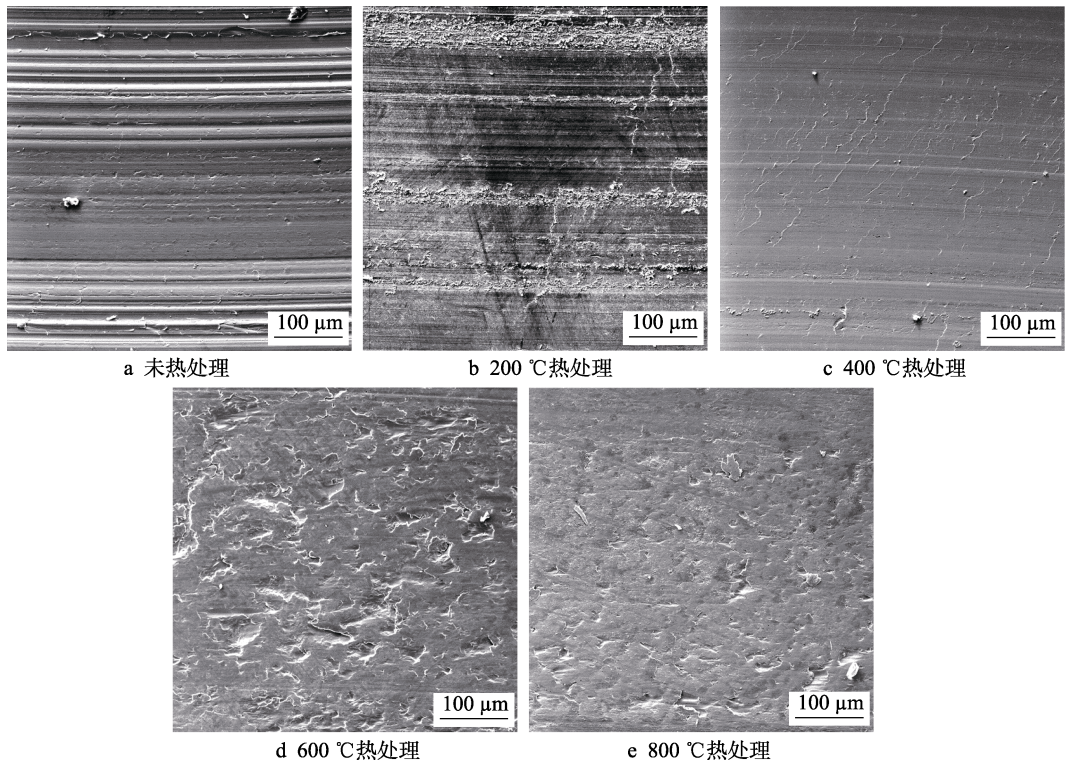


图 14 不同温度活化羟基硅酸镁油酸改性油样下磨损试样表面 SEM 形貌
Fig.14 Surface SEM morphology of oil samples modified by magnesium silicate hydroxide oleic acid activated at different temperature: a) unheated; b) heated at 200 ℃; c) heated at 400 ℃; d) heated at 600 ℃; e) heated at 800 ℃

经活化处理的粉体油样下,磨损试样表面有明显的犁沟现象,表面质量较差,而 200、400、600、800 °C 热活化后的羟基硅酸镁油样下,磨损试样表面没有犁沟现象,表面质量有明显改善。其中 400 °C 热活化后的羟基硅酸镁油样下,磨损试样表面最好,表明经过 400 °C 热活化的羟基硅酸镁粉体能够更好地改善磨损表面质量。600、800 °C 热活化后的羟基硅酸镁油样下,磨损试样表面有凹坑现象,表明经过 600、800 °C 热活化后,羟基硅酸镁对磨损表面的改善效果明显降低。

从图 15 可以看出,200、400 °C 热活化羟基硅酸镁润滑油下,磨损试样磨痕中 Mg、Si 元素含量明显提高,结合不同温度热活化羟基硅酸镁油酸改性油样下的试样磨损失重情况(图 13),分析认为经 200、400 °C 热活化后,羟基硅酸镁活性增强,成膜性能提高,具有良好的抗磨减摩效果;经过 600、800 °C 热活化的羟基硅酸镁润滑油相比于未活化及 200、400 °C 活化的羟基硅酸镁润滑油,使磨损试样磨痕中 Mg、Si 元素含量明显降低。

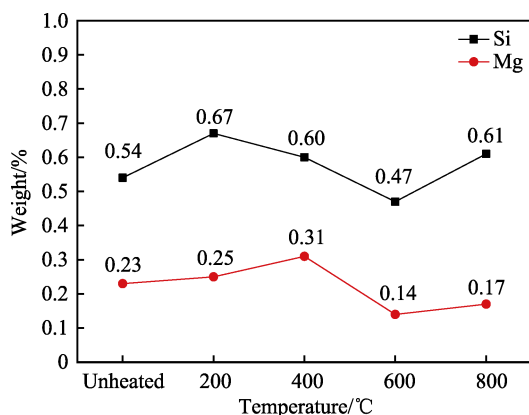


图 15 不同温度活化羟基硅酸镁油酸改性油样下磨损试样表面 EDS 分析

Fig.15 EDS results on wear surface of oil sample modified by magnesium silicate hydroxide oleic acid activated at different temperature

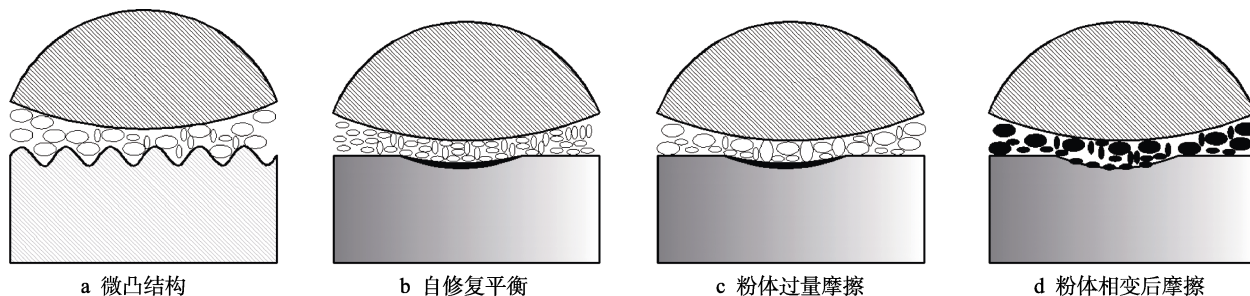


图 16 羟基硅酸镁在不同条件下的摩擦示意图

Fig.16 Friction diagram of magnesium silicate hydroxide under different conditions: a) microconvex structure; b) self-repairing balance; c) schematic diagram of excessive powder friction; d) friction diagram of powder after phase transformation

3 结论

1) 羟基硅酸镁在室温到 500 °C 之间为吸热阶

2.6 羟基硅酸镁粉体抗磨减摩-自修复机制

羟基硅酸镁粉体颗粒在进入摩擦表面后,由于粉体颗粒较大,形状不规则,在摩擦副表面与上下摩擦副共同作用,一方面加重了摩擦表面微凸体^[25]的磨损,将氧化皮去除,使磨损表面出现划痕,甚至明显的犁沟;另一方面,粉体进入微凸体的间隙,将污物挤出,裸露出活性表面,如图 16a 所示。

在表面机械力和摩擦瞬间高温作用下,进入微凸体的粉体颗粒得到进一步的研磨细化,晶体结构遭到破坏,不饱和键发生断裂,释放出活性原子与裸露的活性表面反应形成自修复膜,磨损量逐渐变小,甚至出现增重现象,如图 16b 所示。在表面机械力、摩擦瞬间高温和粉体的持续作用下,摩擦表面产生磨损-自修复动态平衡,摩擦体系磨损量处于平衡状态,不再发生变化。

当润滑油中羟基硅酸镁粉体浓度过高时,在摩擦过程中,一部分羟基硅酸镁与摩擦表面反应形成自修复膜层,另一部分由于不能沉积到活性表面,只能以微颗粒的形式存在于摩擦表面。当微颗粒尺寸较小时,减少上下摩擦副的接触,降低羟基硅酸镁在磨损表面的沉积反应成膜;当微颗粒尺寸较大时,反而加重了磨损,在磨损表面产生磨痕,甚至犁沟现象,如图 16c 所示。

经过 200、400 °C 热活化后的羟基硅酸镁粉体,在保持层状结构的同时,粉体活性、解理解放活性原子和对活性表面的吸附作用增强,有利于摩擦反应膜的形成。经过 600 °C 热活化的羟基硅酸镁粉体,开始脱去层间水和结构水,稳定结构遭到破坏,成膜效果明显降低。经过 800 °C 热活化后,羟基硅酸镁完全转变为结构稳定的镁橄榄石和少量二氧化硅,一部分镁橄榄石以磨粒的形式存在,加重磨损;另一部分磨粒在摩擦过程中嵌入到摩擦表面,使检测到的 Mg、Si 含量升高,如图 16d 所示。

段,脱失吸附水;500~800 °C 之间脱去层间水和结构水,生成新的物相镁橄榄石;800~860 °C 之间,晶体结构发生重组,镁橄榄石晶化;860~1100 °C 之间发生镁橄榄石→顽辉石物相转变。

2) 使用湿法球磨的方法可以有效减小粉体尺寸, 提高粉体比表面积。表面改性效果如下: 油酸>司盘80>硬脂酸>吐温 80>KH270>KH560。通过红外光谱分析可知, 经过油酸改性的羟基硅酸镁粉体表面确实引入了有机长链。

3) 经油酸改性的 10%羟基硅酸镁润滑油具有最好的抗磨减摩效果。

4) 经过 200、400 °C 热活化后, 粉体改性分散性能和抗磨性能明显提高; 经过 600、800 °C 热活化后, 粉体分散性能和抗磨性能降低。

参考文献:

- [1] 徐滨士. 纳米表面工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. XU Bin-shi. Nano surface engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [2] 刘维民. 纳米颗粒及其在润滑油中的应用[J]. 摩擦学学报, 2003(4): 265-267. LIU Wei-min. Application of nanoparticles in lubricants[J]. Tribology, 2003(4): 265-267.
- [3] 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. LIU Qian, XU Bin-shi. Research progress of lubricant nano material and lubricant additive[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2004(2): 71-73.
- [4] 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. XU Bin-shi, ZHANG Wei, LIU Shi-can, et al. Smart self-repairing technology for modern equipment[J]. China surface engineering, 2004, 17(1): 1-4.
- [5] 欧忠文, 徐滨士, 马世宁, 等. 磨损部件自修复原理与纳米润滑材料的自修复设计构思[J]. 表面技术, 2001, 30(6): 47-49. OU Zhong-wen, XU Bin-shi, MA Shi-ning, et al. Self-repair principle of wear parts and design conception of nano-lubricating materials as self-repair additives[J]. Surface technology, 2001, 30(6): 47-49.
- [6] 薛宽宏, 包建春. 纳米化学[M]. 北京: 化学与应用化学出版中心, 2006. XUE Kuan-hong, BAO Jian-chun. Nano chemical production process[M]. Beijing: Publishing Center of Chemistry and Applied Chemistry, 2006.
- [7] 杨红, 梁大开, 陶宝祺, 等. 空心光纤用于机敏结构自诊断、自修复的研究[J]. 材料导报, 2010, 14(11): 25. YANG Hong, LIANG Da-kai, TAO Bao-qi, et al. Research on self-diagnose and self-repair using hollow-center optical fiber in smart structure[J]. Materials review, 2000, 14(11): 25.
- [8] 赵晓鹏, 周本濂, 罗春荣, 等. 具有自修复行为的智能材料模型[J]. 材料研究学报, 1996, 10(1): 101-104. ZHAO Xiao-peng, ZHOU Ben-lian, LUO Chun-rong, et al. A model of intelligent material with self-repair function[J]. Chinese journal of material research, 1996, 10(1): 101-104.
- [9] ZAKO M, TAKANO N. Intelligent material systems using epoxy particles to repair microcracks and delamination damage in GFRP[J]. Journal of intelligent material systems & structures, 1999, 10(10): 836-841.
- [10] MURATA S, YOSHIDA E, KUROKAWA H, et al. Self-repairing mechanical systems[J]. Autonomous robots, 2001, 10: 7-21.
- [11] MASUDA H, YOTSUYA M, ASANO M, et al. Self-repair of ordered pattern of nanometer dimensions based on self-compensation properties of anodic porous alumina[J]. Applied physics letters, 2001, 78(6): 826.
- [12] MOTUKU M, VAIDYA U K, JANOWSKI G M. Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact[J]. Smart material and structures, 1999, 8(8): 623-638.
- [13] 曹学军. 美国国家纳米技术计划[J]. 国外科技动态, 2000, 29(6): 18-19. CAO Xue-jun. National nanotechnology program of the united states[J]. Recent developments in science & technology abroad, 2000, 29(6): 18-19.
- [14] SHA L, GAO P, REN X, et al. A self-repairing cathode material for lithium-selenium batteries: Se-C chemically bonded selenium-graphene composite[J]. Chemistry—A European journal, 2018, 24(9): 2151-2156.
- [15] YANG W, GUO J, LI J, et al. A self-repairing cermet anode: Preparation and corrosion behavior of (Cu-Ni-Fe)/NiFe₂O₄ cermet with synergistic action[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(3): 887-893.
- [16] YAO M, PENG Y, XIAO R, et al. Enhanced self-repairing capability of sol-gel derived SrTiO₃/nano Al₂O₃ composite films[J]. Applied physics letters, 2016, 109(9): 92904.
- [17] 徐滨士, 梁秀兵, 马世宁, 等. 实用纳米表面技术[J]. 中国表面工程, 2001(3): 17-21. XU Bin-shi, LIANG Xiu-bing, MA Shi-ning, et al. Evolution of nano-surface engineering technology[J]. China surface engineering, 2001(3): 17-21.
- [18] 王晓勇, 陈月珠. 纳米材料在润滑技术中的应用[J]. 化工进展, 2001(2): 27-30. WANG Xiao-yong, CHEN Yue-zhu. Application of nano-materials in lubrication technique[J]. Chemical industry and engineering progress, 2001(2): 27-30.
- [19] 沈宗泽. 含蛇纹石自修复剂的减摩抗磨性能研究[M]. 北京: 北京交通大学, 2012. SHEN Zong-ze. Reducing friction and anti-wear properties of serpentine self-repair lubricating materials[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012.
- [20] MELLINI M, VITI C. Crystal structure of lizardite-1T from elba, Italy[J]. American mineralogist, 1994, 79(11): 1194-1198.
- [21] JEON S, SINGH B, IM H, et al. Pd-YSZ cermet membranes with self-repairing capability in extreme H₂S conditions[J]. Ceramics international, 2017, 43(2): 2291-2296.
- [22] TANG S K Y, MARSHALL W F. Self-repairing cells: How single cells heal membrane ruptures and restore lost structures[J]. Science, 2017, 356(6342): 1022-1025.
- [23] 于鹤龙, 许一, 史佩京, 等. 蛇纹石热处理产物作为润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2011(5): 504-509. YU He-long, XU Yi, SHI Pei-jing, et al. Tribological properties of heat treated serpentine ultrafine powders as lubricant additives[J]. Tribology, 2011(5): 504-509.
- [24] 高飞, 许一, 徐滨士, 等. 纳米羟基硅酸镁的原位表面修饰和二次表面修饰[J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 82-85. GAO Fei, XU Yi, XU Bin-shi, et al. In-situ and secondary surface chemical modification of nano-scale hydroxyl magnesium silicate[J]. China surface engineering, 2010, 23(2): 82-85.
- [25] 王江涛. 添加剂表面修饰及摩擦过程中的纳米球化和耐磨减摩机制[D]. 大连: 大连海事大学, 2011. WANG Jiang-tao. Surface modification of the additive and mechanism of nano-spheroidizing process, anti-wear and friction reduction during friction and wear[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2011.