

几种合成碳氢油的真空摩擦磨损行为研究

张松伟^{1,2}, 胡丽天^{1*}, 王海忠¹, 冯大鹏¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院 北京研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用真空四球摩擦试验机系统考察了聚 α -烯烃 (PAO40, PAO10) 和多烷基化环戊烷 (MAC) 2 类合成碳氢油在空气、真空 (压强小于 6.0×10^{-4} Pa) 和高纯氮气条件下的摩擦学性能。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和非接触式三维表面轮廓仪观察了钢球摩擦表面的微观形貌, 探讨 2 类合成碳氢油在空气、真空和高纯氮气中的润滑机理。结果表明: 在空气中, 由于连续的边界氧化膜和润滑油膜的存在, 2 类合成碳氢油的摩擦系数较低且能保持稳定, 磨斑直径较小、磨痕表面光滑平整。在真空和高纯氮气中, 由于润滑膜失效和剧烈温升, 2 类合成碳氢油的摩擦系数较高且剧烈波动, 磨斑直径较大、表面可见明显的黏着磨损。

关键词: 真空四球试验机; 合成碳氢油; 摩擦磨损; 表面张力; 黏温性能; 分子结构

中图分类号: TH117.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2011)06-0569-06

Tribological Behaviors of Several Synthetic Hydrocarbons in Vacuum

ZHANG Song-wei^{1,2}, HU Li-tian^{1*}, WANG Hai-zhong¹, FENG Da-peng¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The friction coefficient and wear resistance of a series of space liquid lubricants were investigated by the vacuum four-ball tribometer (VFBT) in air, vacuum ($< 6.0 \times 10^{-4}$ Pa) and high-purity nitrogen. The morphologies of the worn surfaces were observed using a scanning electron microscopy (SEM). The tribological tests in the air show that the selected oil exhibited lower and more stable friction coefficients with smaller wear scar diameters and smooth worn surface comparing with the ones obtained in vacuum and high-purity nitrogen. It is supposed that the forming of continuous boundary oxide film and the lubricant film was responsible for the different tribological behavior.

Key words: vacuum four-ball tribometer, synthetic hydrocarbons, friction and wear, surface tension, viscosity-temperature properties, molecular structure

真空环境下的摩擦学研究, 是随着航空航天事业的迅猛发展而提出的。研究表明^[1-2] 在真空环境中, 金属表面的氧化膜在摩擦过程中很快地被去除, 而且再生困难, 因此 2 个洁净的摩擦对偶件之间非常容易发生黏着, 甚至产生冷焊, 致使摩擦副不能相

对运动。采用具有优异润滑性能的液体润滑剂润滑是解决这一问题的有效途径。美国国家航空航天局 (NASA) 和欧洲航天局 (ESA) 均建立了比较完善的空间摩擦学研究系统, 对固体润滑和液体润滑均开展了较为深入、系统的基础研究, 并出版了技术手

Received 14 June 2011, revised 1 August 2011, accepted 24 August 2011, available online 28 November 2011.

* Corresponding author. E-mail: lthu@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968006.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2011CB706603).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2011CB706603) 资助。

册^[3-5]. 国内的相关研究起步较晚,也尚未形成完善的体系,虽然已经研制出一系列在空间应用的液体润滑剂,但空间用液体润滑剂的性能评价系统还不完善^[6-8],这些相关的试验装置和试验数据,国内至今仍相当的匮乏,与欧美等国家或地区相比,还存在很大的差距.目前,国内还未见有关于评价液体润滑剂在真空条件下摩擦学性能的试验装置,对液体润滑剂真空摩擦学性能的相关数据积累和摩擦磨损机理研究也很不完善^[9].作者所在的中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室设计制造了真空四球摩擦试验机,并利用此试验机对比考

察了一系列空间常用液体润滑剂在空气、真空和氮气条件下的摩擦磨损性能,讨论了其在3种条件下的摩擦磨损机理,以期为空间运动部件液体润滑剂的选用和新型空间液体润滑剂的研制提供参考.

1 实验部分

1.1 试验材料

试验选用聚 α -烯烃(PAO40、PAO10),多烷基化环戊烷(MAC)两类共3种润滑油,其理化性能如表1所示.其中,PAO40和PAO10均系埃克森美孚公司生产,MAC系中国科学院兰州化学物理研究所

表1 3种润滑剂的理化性能和组成
Table 1 Typical properties and components of the three lubricants

Properties	PAO40	PAO10	MAC
Average molecular weight	1 680	720	630
Structure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ (\text{CH}_2)_m \quad (\text{CH}_2)_m \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ m > 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ (\text{CH}_2)_m \quad (\text{CH}_2)_m \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ m > 3 \end{array}$	 $R = \text{C}_x\text{H}_y, m = 2 \text{ 或 } 3$
Viscosity at 40 °C/(mm ² ·s ⁻¹)	396	66	56
Viscosity at 100 °C/(mm ² ·s ⁻¹)	39	10	9.3
Viscosity index	147	137	148
Surface tension at 25 °C/(mN·m ⁻¹)	29.0	28.0	24.5
Vapor pressure at 20 °C/Pa	NM	NM	5.6×10^{-6}

NM - not measured

固体润滑国家重点实验室制备.

1.2 真空四球摩擦试验机

中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室设计制造了1台真空四球摩擦试验机,其主要部件为:真空系统(包括机械泵、分子泵和真空室),摩擦系统(包括加载部件、转动部件和四球摩擦部件)以及测量系统(包括摩擦力测量、温度测量和真空度测量),结构如图1所示.该试验机真空室大小为400 mm× ϕ 400 mm,可实现的极限真空度为 2.1×10^{-5} Pa,正常工作状态下,经过机械泵和分子泵连续工作2 h即可达到其工作真空度范围($< 6.0 \times 10^{-4}$ Pa).试验机采用的是载荷比较稳定的杠杆加载,转动方式采用磁传动旋转,可在5~3 000 r/min范围内实现无级调速.测量系统可以精确测定实时采集工作真空度、温度和摩擦系数.

四球试验机由于结构简单,每次试验所需试样量较少,试验件接触点单位面积上的压力较大,以及试验结果的重复性较好,区分能力强,故广泛应用于评定各种(液体)润滑剂的润滑性能^[10].现又在传统的四球摩擦试验机上引入了真空系统和温度控制系

统,可以实现在不同真空度、不同气氛及不同温度下的四球摩擦试验,使之能够模拟更加接近液体润滑剂实际使用的工况环境.

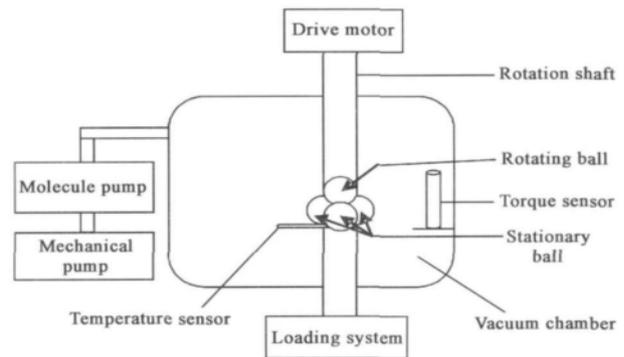


Fig. 1 Schematic of the apparatus

图1 试验装置结构示意图

1.3 性能测试

摩擦磨损试验在真空四球摩擦试验机上进行,分别在空气、真空和氮气3种条件下考察了PAO40, PAO10, MAC 润滑油的摩擦磨损性能.试验条件为载荷392 N,主轴转速1 450 r/min,试验时间为

30 min, 试验温度室温(约 25 °C). 所用钢球为上海钢球厂生产的银星牌 GCr15 二级标准钢球(AISI - 52100), 直径 $\phi 12.7$ mm. 空气中的四球摩擦试验, 与常规四球摩擦试验类似. 真空中的四球摩擦试验, 先检查真空室的密封性, 然后用机械泵抽气至真空室内真空度不大于 10 Pa, 再用分子泵抽气约 2 h, 在真空室内真空度不大于 2.0×10^{-4} Pa 后, 开始摩擦试验. 氮气气氛中的四球摩擦试验, 先抽真空, 满足真空试验要求后, 关闭真空挡板阀, 停止真空泵, 向真空室内充入高纯氮气, 待压强达到常压后, 将氮气流速调至微量以维持真空室内氮气气氛即可, 开始摩擦试验. 试验过程中电脑实时采集摩擦力、真空度和温度数据, 试验前后用石油醚超声清洗钢球、油盒、夹头以及在试验中所接触到的零件. 用读数显微镜(精度为 ± 0.01 mm) 分别测量 3 个下试球的磨斑直径, 取平均值作为磨斑直径的测定值.

摩擦试验结束后, 采用 JSM - 5600LV 扫描电子显微镜(SEM) 和非接触三维表面轮廓仪(MicroXAM 3D) 观察钢球磨斑表面的微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 摩擦磨损性能

表 2 分别给出了在空气、真空及氮气中 3 种润滑油的摩擦系数及钢球磨斑直径(WSD 值). 可以看出: 真空和氮气中, 3 种润滑油的摩擦系数和 WSD 值均大于空气中, 且以氮气中 WSD 值最大, 磨损最为严重. 其中 PAO10 和 MAC 在真空及氮气中的磨损较 PAO40 严重.

图 2 分别示出了室温下 3 种润滑油在空气、真空及氮气中摩擦系数随时间变化的曲线. 发现整个摩擦过程中, 由于连续的边界氧化膜和润滑油膜的存在, 3 种润滑油在空气中均能保持较低且稳定的摩擦系数. 在真空和氮气中, 均为无水无氧环境, 氧

表 2 润滑剂的摩擦磨损性能

Table 2 Tribological characteristics of lubricants

Lubricant	Friction coefficient			WSD/mm		
	Air	Vacuum	Nitrogen	Air	Vacuum	Nitrogen
PAO40	0.083	0.115	0.113	0.57	0.75	1.37
PAO10	0.073	0.113	0.120	0.60	1.35	1.66
MAC	0.076	0.115	0.129	0.53	1.16	1.68

化膜被除去后不能再生, 新鲜摩擦副表面直接接触, 摩擦系数急剧升高.

摩擦系数的变化反映的是摩擦表面膜的状态变化^[11]. 摩擦系数稳定说明摩擦副间形成了一定强度的吸附油膜和(或)稳定的摩擦反应膜, 从而避免了摩擦副的直接接触, 如 3 种润滑油在空气中的摩擦状况; 摩擦系数上升说明吸附油膜和(或)摩擦反应膜破裂, 新鲜的摩擦副表面直接接触, 表面的黏着力增大. 如 3 种润滑油在真空和氮气中的摩擦状况; 摩擦系数波动说明吸附油膜和(或)摩擦反应膜不断地循环着“形成→破裂→形成→破裂……”的过程, 如 3 种润滑油在摩擦副磨合期的摩擦状况.

图 3 分别示出了室温下在空气、真空及氮气中润滑油温度随着时间的变化曲线. 图 3 结果与图 2 中 3 种润滑油的摩擦曲线比较吻合, 3 种润滑油在空气中的温升曲线比较平缓且线性关系较好, 温升速度约为 0.91 (PAO40)、0.88 (PAO10) 和 0.90 (MAC) °C/min; 在真空和氮气中, 3 种润滑油都存在剧烈的温升阶段, 整个摩擦过程中温升速度较空气中快, 真空中约为 1.13 (PAO40)、1.32 (PAO10) 和 1.38 (MAC) °C/min, 氮气中约为 1.24 (PAO40)、1.20 (PAO10) 和 1.21 (MAC) °C/min.

可以看出温度与摩擦系数能够相互影响: 一方面, 温度的上升会促使润滑油分子在摩擦表面解吸附, 油膜破裂, 从而使摩擦表面有更大面积的直接接触, 增大摩擦副之间的黏着, 发生剧烈的磨损^[12]; 另

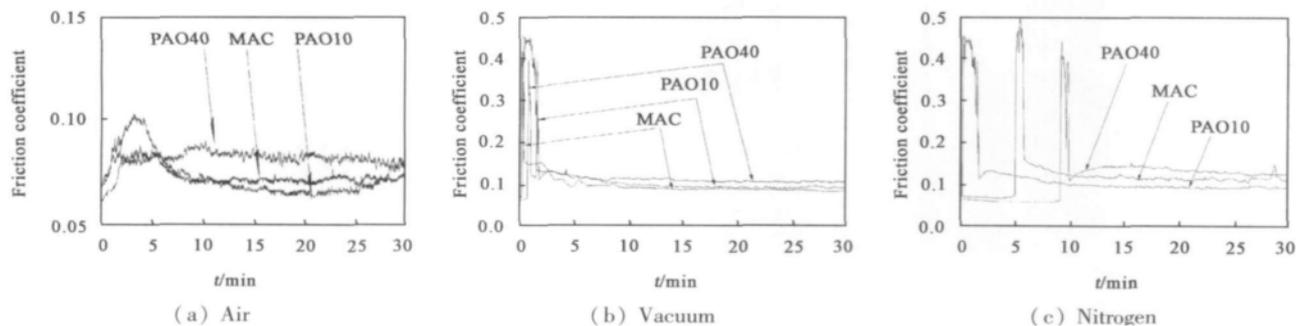


Fig. 2 Friction coefficient as a function of rotating time

图 2 摩擦系数随时间变化曲线

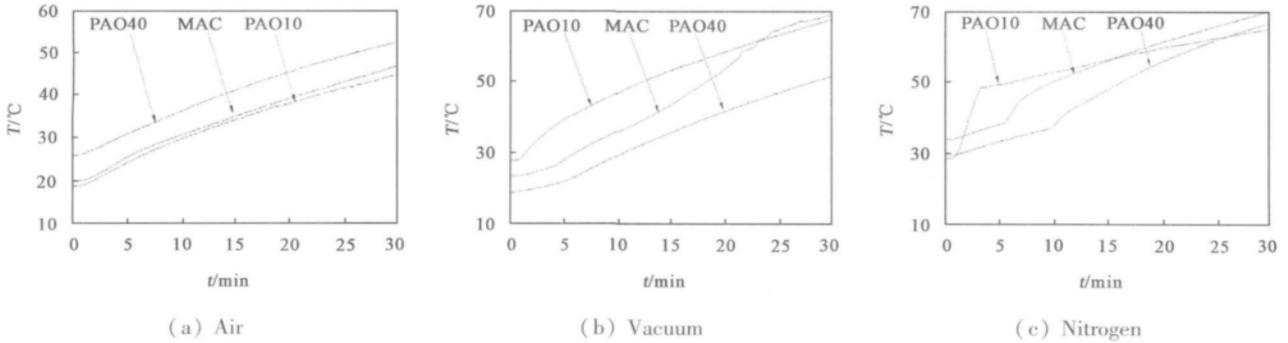


Fig. 3 Temperature of the lubricants as a function of rotating time

图3 润滑剂温度随时间变化曲线

一方面,摩擦磨损的加剧必然产生大量的摩擦热,使油温剧烈上升,尤其是在真空条件下,散热困难^[2],因此真空中3种润滑油的温升速度较快。

综合表1、表2及图2、图3可知:

(1) PAO40的碳链较PAO10长,黏度更大,在摩擦副表面的吸附能力更强^[10],因此在真空和氮气等无氧的环境下,没有边界氧化膜进行协同润滑作用的情况下,PAO40的WSD值较PAO10更小。

(2) 由Young方程式 $\cos\theta = \frac{\sigma_{s-g} - \sigma_{s-l}}{\sigma_{l-g}}$ (σ_{s-g} , σ_{s-l} 和 σ_{l-g} 分别表示固相与气相、固相与液相和液相与气相的界面张力)可以看出:表面张力(σ_{l-g})小的液体更容易在固体表面润湿,表面能(σ_{s-g})高的固体更易被液体润湿^[13]。由表2知 $\sigma(\text{MAC}) < \sigma(\text{PAO10})$,因此,在相同条件下,MAC在摩擦表面更容易润湿。图2中可以发现,真空中3种润滑油

的摩擦系数剧烈波动后,都能够稳定在0.10~0.15之间,推测原因认为:润滑油表面张力随温度上升而减小,同时裸露的新鲜金属表面表面能更高,二者共同促进了润滑油分子在摩擦副表面的吸附作用。

因此,在真空中,润滑油的润滑性能受到分子结构、温升、表面张力、黏度等的综合变化的影响。

2.3 磨斑表面分析

为了进一步考察3种润滑油的润滑机理,对钢球磨斑表面的微观形貌进行了分析。图4~6是在空气、真空和氮气中,钢球磨斑表面的微观形貌对比图。由图4~6可以看出:在空气中,由于连续的边界氧化膜和润滑油膜的存在,3种碳氢油磨斑较小、磨痕表面光滑平整,磨损轻微;在真空中,由于摩擦启动后,氧化膜被很快除去且不能再生,新鲜摩擦表面直接接触,引起剧烈温升,发生了严重的黏着磨损,因此磨斑较大、表面明显可见因摩擦副之间黏着而

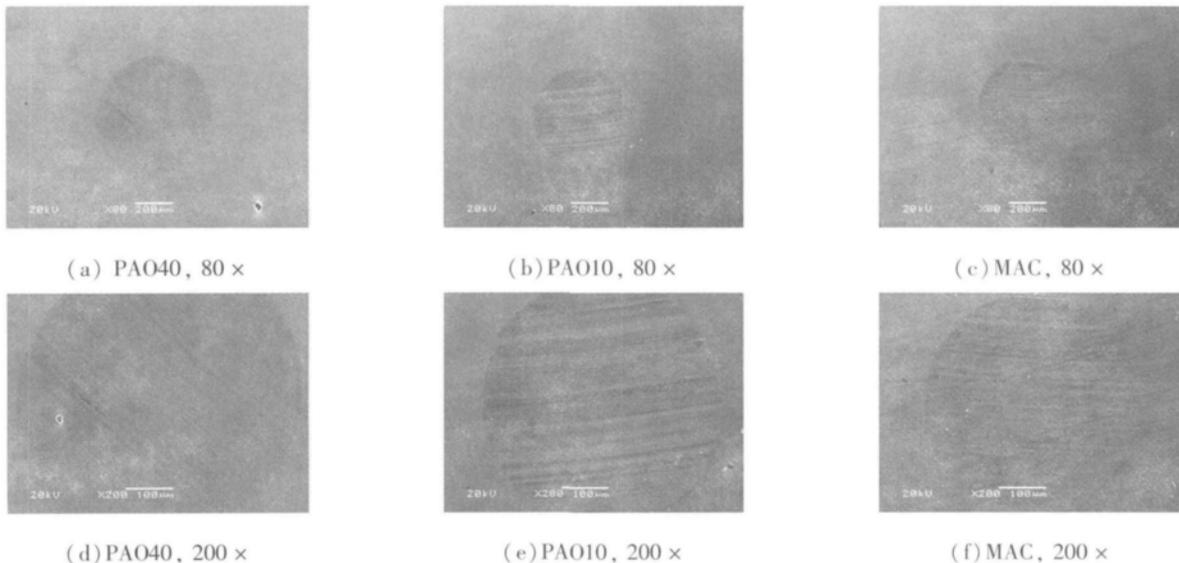


Fig. 4 SEM micrographs of wear scars in the air

图4 空气中磨斑形貌SEM照片

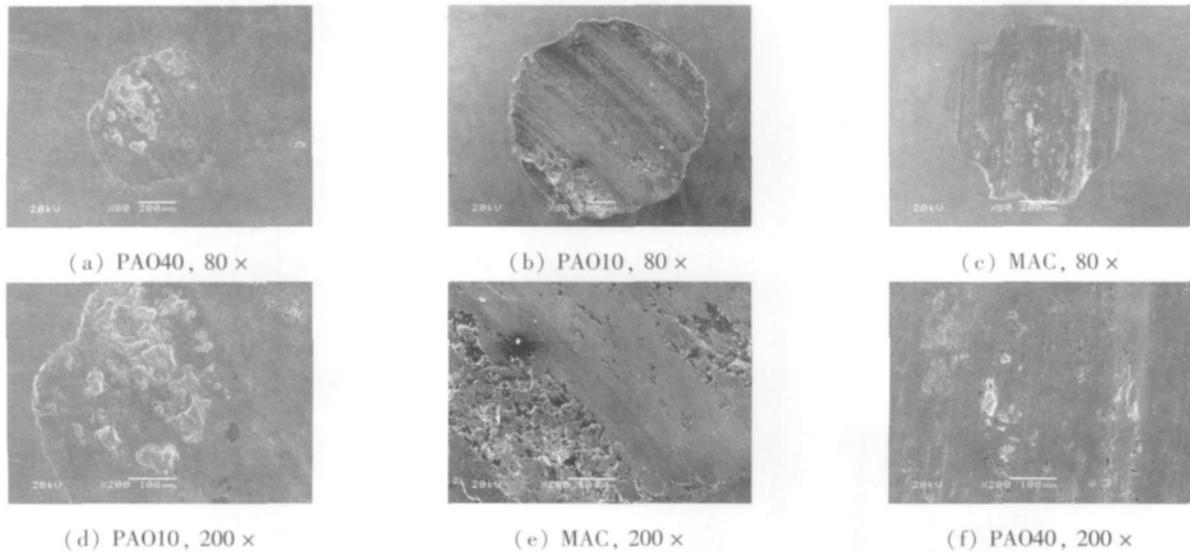


Fig. 5 SEM micrographs of wear scars in the vacuum
图 5 真空中磨斑形貌 SEM 照片

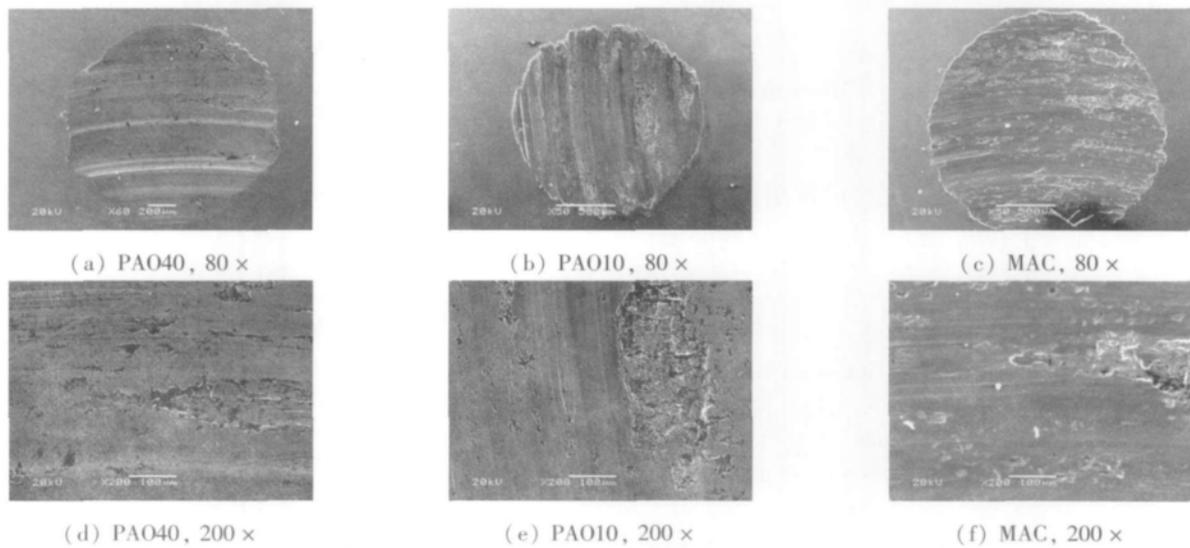


Fig. 6 SEM micrographs of wear scars in the nitrogen
图 6 氮气中磨斑形貌 SEM 照片

留下的瘤状物和凹坑,其中,PAO10 在摩擦副表面的吸附能力最弱,在真空中表现出最为严重的磨损;在氮气中,磨斑很大、表面明显可见因摩擦副之间黏着而留下的大量的凹坑。

图 7 是在真空、氮气和空气中,钢球磨斑的三维形貌(3D)照片对比图。从图 7(a)和图 7(d)可以看出:在空气中磨斑表面光滑平整,磨痕较浅;从图 7(b)和图 7(e)可以看出:真空中磨斑表面粗糙且不规则,磨痕较深,黏着磨损严重;从图 7(c)可以看出:氮气中磨斑表面很粗糙,犁沟很深且宽,黏着磨损十分严重。

从上面的试验可以发现:润滑油的分子结构、温

升、表面张力、黏度等的变化综合影响着其摩擦磨损性能,而且真空中的变化情况更为复杂一些。

3 种合成碳氢油目前主要用于轻载荷下的空间机构润滑,开发具有低挥发的极压抗磨等添加剂可提高合成碳氢油的承载能力,从而满足重载的使用要求。

3 结论

a. 真空和高纯氮气条件下,由于没有氧和水的存在,摩擦磨损均较空气中严重。

b. 与 PAO10 相比,链长较长且黏度较大的 PAO40 和表面张力较小的 MAC 更容易在摩擦副表

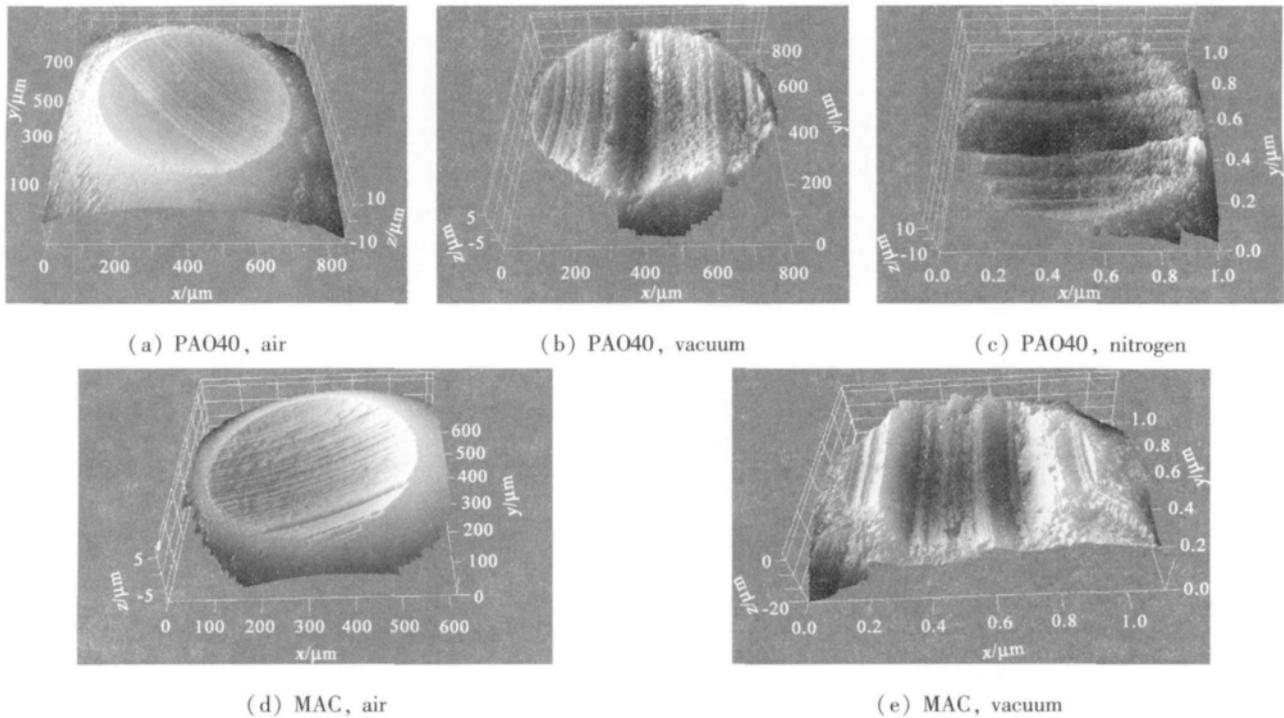


Fig.7 3D micrographs of wear scars in the air, Nitrogen and vacuum

图7 空气、氮气和真空中磨斑形貌3D照片

面形成吸附油膜,从而起到抗磨的作用;温度升高,会促进润滑油分子在摩擦副表面解吸,加剧磨损。

参考文献:

- [1] Song B Y, Gu L, Xing E H. Friction and wear properties of GCr15 steel under vacuum condition [J]. Journal of Harbin institute of technology, 2004, 36(2) : 238 - 241 (in Chinese) [宋宝玉, 古乐, 邢恩辉. 真空条件下 GCr15 钢摩擦磨损性能研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(2) : 238 - 241].
- [2] Wang Z A, Chen G X. Investigation of the lubricating property of liquid lubricants for space lubrication [J]. Lubrication Engineering 2008, 33(1) : 137 - 141 (in Chinese) [王泽爱, 陈国需. 航天器用液体润滑剂润滑性能研究进展[J]. 润滑与密封, 2008, 33(1) : 137 - 141].
- [3] William R Jones Jr, Mark J Jansen. Space tribology [R]. NASA/TM - 2000 - 209924.
- [4] E Wyn Roberts, M Eiden. A space tribology handbook [R]. ESA bulletin 1994 - may 1998.
- [5] Robert L Fusaro. Preventing spacecraft failures due to tribological problems[R]. NASA/TM - 2001 - 210806.
- [6] Weng L J, Wang H Z, Feng D P, *et al.* Synthesis and tribological behavior of chlorinated - phenyl methyl - terminated silicon oil as aerospace lubricant [J]. Tribology, 2005, 25(3) : 254 - 254 (in Chinese) [翁立军, 王海忠, 冯大鹏, 等. 一种氯苯基硅油的合成及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(3) : 254 - 257].
- [7] Weng L J, Wang H Z, Feng D P, *et al.* Tribological behavior of the synthetic chlorine and fluorine - containing silicon oil as aerospace lubricant [J]. Industrial Lubrication & Tribology, 2008, 5: 216 - 221.
- [8] Weng L J, Liu W M, Sun J Y, *et al.* Opportunities and challenges to space tribology [J]. Tribology, 2005, 25(1) : 92 - 95 (in Chinese) [翁立军, 刘维民, 孙嘉亦, 等. 空间摩擦学的机遇和挑战[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(1) : 92 - 95].
- [9] Sun X J. Space tribology and related experimental facilities and database [J]. Spacecraft Environmental Engineering, 2006, 23(1) : 12 - 15 (in Chinese) [孙晓军. 空间摩擦学研究及其实验装置与数据库建设的思考[J]. 航天器环境工程, 2006, 23, (1) : 12 - 15].
- [10] Dong J X. Principles of lubricating and lubricating oil [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1998(9) : 104 - 106 [董俊修. 润滑原理及润滑油[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998(9) : 104 - 106].
- [11] Shui L, Li W Y, Xue Q J. Tribological properties of lubricants for manual transmission gearbox [J]. Tribology, 2010, 30(2) : 179 - 183 (in Chinese) [水琳, 李万英, 薛群基. 车辆手动变速箱的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2010, 30(2) : 179 - 183].
- [12] Zheng L Q. Principles of tribology [M]. Beijing: Higher Education Press, 1994, 11: 251 - 270 (in Chinese) [郑林庆. 摩擦学原理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1994, 11: 251 - 270].
- [13] Zhao W Z. Introduction to surface engineering [M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1998(10) : 26 - 29 (in Chinese) [赵文珍. 材料表面工程导论 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998(10) : 26 - 29].