

DOI: 10.3901/JME.2017.03.130

不同地域云杉表面蜡质的润滑性能研究*

马婧雯¹ 夏延秋¹ 冯欣¹ 孙萍²

(1. 华北电力大学能源动力与机械工程学院 北京 102206)

(2. 内蒙古贺兰山自然保护区管理局 内蒙古 750306)

摘要: 分别采集阿拉善地区的青海云杉和双鸭山地区的青仟云杉,提取叶片表面蜡质并用气质联用(GCMS)对提取的云杉表面蜡质进行成分分析。利用 MFT-4000 摩擦磨损试验机,以合成酯作基础油,云杉蜡质作为添加剂,研究其在钢-钢和钢-铝摩擦副下的润滑性能,考察云杉蜡质成分作为绿色润滑油添加剂的可能性。用光学显微镜观察钢块和铝块表面磨痕形貌,用飞行质谱仪(SIMS)对磨痕表面成分进行分析。结果表明:两种云杉表面蜡质作为添加剂时均能够起到良好的减摩抗磨作用,其润滑机理是蜡质成分中的极性物质与金属表面分子形成吸附膜或反应膜,从而起到减摩和抗磨作用。

关键词: 云杉叶表面蜡质; 摩擦磨损; GCMS 和 SIMS

中图分类号: TH117

Study on Lubrication of the Leaf-surface Wax of Spruce from Different Regional

MA Jingwen¹ XIA Yanqiu¹ FENG Xin¹ SUN Ping²

(1. School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206;

2. Helan Mountain National Nature Reserve, Inner Mongolia, Inner Mongolia 750306)

Abstract: The Qinghai spruce in Alashan area and green thousand spruce in Shuangyashan are collected, respectively. Their leaf-surface wax are extracted and the composition of the leaf-surface wax are analyzed using the gas chromatography and mass spectrometer(GCMS). The tribological behaviors of the steel-steel and steel-aluminum friction pairs under synthetic ester as base oil and leaf-surface wax as the additive are investigated using MFT-4000 friction and wear tester. The possibility of spruce as green lubricant additive is investigated. The wear surface are characterized and analyzed based on optical microscopy and Time of flight mass spectrometer(SIMS).The results show that leaf-surface wax of the two spruce as additives have better friction reducing and wear resistance properties. The lubrication mechanism is wax composition of polar material formed adsorption or reaction films on worn surface, which plays the functions of friction reducing and wear resistance.

Key words: spruce leaf-surface wax; friction and wear; GCMS and SIMS

0 前言

在任何机械加工中都存在着摩擦,人们通过润滑的方式降低机械运动中产生的摩擦和磨损,从而提高机械设备的使用寿命。一般的润滑是在摩擦副之间加入润滑剂,生成润滑保护膜,把干摩擦变为润滑剂分子内的摩擦,起到降低磨损减少摩擦和延长机械设备使用寿命的目的^[1-2]。也有一些研究,如乔玉林等^[3]通过 Fe-Cr-Ni 耐磨涂层达到减摩抗磨的

效果。但目前使用的润滑剂仍为矿物润滑剂和含活性元素的添加剂,虽然润滑效果优良,但生态毒性和生物降解性不能够满足环保要求。目前公认的润滑剂的生物降解过程有三种,分别是酯的水解、长链碳氢化合物的 β -氧化和芳烃氧化开环^[4-5],因此合成酯是公认的降解性能最好的基础油。为了研究“绿色”润滑剂^[6-8],一些学者也关注植物油作为基础油的研究^[9-11],利用改性或加入硫、磷添加剂的方法以适应机械设备润滑性能的要求,但由于硫、磷元素对环境的生物毒性,其在润滑油中的含量需要加以限制。方建华等^[12]对油酸甲酯进行化学改性,制备了一种环保的“绿色”添加剂加入植物油中,考

* 国家自然科学基金资助项目(51575181)。20160218 收到初稿,20160917 收到修改稿

察其对钢-钢摩擦副和钢-铝摩擦副的减摩抗磨性能；本课题组^[13]考察了茄子和大葱等几种植物叶表蜡质作为添加剂在基础油 PAO 中的减摩抗磨性能，发现在钢-铝摩擦副中，几种植物叶表蜡质均起到了一定的减摩和抗磨性能，其中茄子叶表蜡质表现最为优异。李灵之等^[14]对植物表面蜡质层的研究中发现，不同种植物表面蜡质成分含量不同，同种品种植物随着环境的变化其蜡质层含量也有明显不同。因此，研究植物叶片表面蜡质作添加剂是一项有意义的工作。

到目前为止对云杉植物的研究主要集中在青海云杉海拔分布的影响因素和东北云杉生态系统的建模上，而对不同地域云杉叶片表面蜡质少有人研究。本文提取了来自阿拉善地区的青海云杉和黑龙江地区的青仟云杉表面蜡质作为添加剂。对比不同蜡质层成分对润滑油摩擦学性能的影响。考察其在钢-钢和钢-铝两种摩擦副的减摩和抗磨性能。

1 试验部分

1.1 添加剂材料的选择与提取

本文选择适应环境，生长条件要求较低的松树科作为研究对象，分别选择青海云杉(阿拉善地区，北纬：38°51'51.3" 东经：105°56'17.0")和青仟云杉(双鸭山地区，纬度：46°19'4.8" 经度：132°10'1.2")两种云杉品种，两种植物的对比图如图 1 所示，青海云杉的叶长明显长于青仟云杉，但枝叶却不如青仟云杉饱满。选择石油醚和氯仿等溶剂提取叶片表面的蜡质。

1.2 蜡质成分的分析

利用气质联用仪(GCMS)对提取的蜡质的主要成分进行分析，通过与质谱图中的最强峰即基峰对比，推断出各种成分含量。

1.3 润滑油的配制

为了研究最佳的润滑油添加剂含量配比，分别按 0.5%、1% 和 2% 的质量分数配制了以青海云杉蜡质、青仟云杉蜡质作为添加剂，合成酯作为基础油(长沙众城提供合成酯)，同时以 2% 的松油醇作添加剂的对比油样。

1.4 添加剂摩擦性能的测试

采用 MFT-4000 往复摩擦磨损试验机，考察在室温约为 26°C 的环境下钢-钢和钢-铝摩擦副下的摩擦性能测试。摩擦副的接触形式为球-盘接触，上试件为直径 5 mm 的 AISI 52100 钢球，硬度为 7.0~7.5 GPa，下面分别为 24 mm×7.8 mm 的 AISI 51200 的钢盘，硬度为 55~60 HRC，铝盘为 Al 2024 铝块；



(a) 青海云杉



(b) 青仟云杉

图 1 青海云杉与青仟云杉

试验前将钢盘和铝盘用水砂纸打磨光亮，抛光后用丙酮进行超声清洗 10 min；试验条件是振幅 5 mm，频率 5 Hz，时间 30 min，采用滴油润滑，钢-钢摩擦副的应用载荷分别是 50 N、100 N、125 N；钢-铝摩擦副的应用载荷分别是 20 N、30 N、40 N，每次试验重复 3 次，取其平均值作为摩擦因数。

1.5 表面分析

试验结束后用石油醚超声清洗圆盘试件，用尼康光学显微镜(Nikon-LV150N)观察分析试件表面磨痕的形貌并测量磨痕宽度，取三次试验的平均值作为磨痕宽度，同时为了更好地了解在摩擦过程中发生的摩擦化学反应，利用法国 CAMECA 生产的飞行质谱(ToF-SIMS IV)分析磨痕表面的阴阳离子。

2 试验结果和讨论

2.1 添加剂成分分析

表 1 列出了 GCMS 分析得出青海云杉和青仟云杉所含成分。发现不同地域的云杉叶表蜡质所含成

分近似,以成分含量排序都是:醇、烯烃、烷烃、酯和酸,但各种成分含量不同。对润滑性能的影响需摩擦试验验证。

表 1 青海云杉与青仟云杉成分分析对比

成分名称	青海云杉 (质量分数)(%)	青仟云杉 (质量分数)(%)
醇类(C ₁₀₋₃₁ H ₁₈₋₅₂ O ₁₋₂)	43	47
烷类(C ₁₀₋₃₅ H ₁₆₋₇₀)	12	14
烯烃(C ₁₀₋₂₀ H ₁₆₋₃₂)	10	21
酯类(C ₁₂₋₃₃ H ₂₀₋₅₄ O ₁₋₄)	4	5
酸类(C ₁₀₋₂₃ H ₁₄₋₄₄ O ₁₋₂)	3	2

2.2 钢-钢和钢-铝摩擦副的摩擦学性能

2.2.1 钢-钢摩擦副

图 2a 示出了钢-钢摩擦副下,载荷为 50 N 时不同质量分数添加剂下摩擦因数的对比图,可以看出青仟云杉蜡质作添加剂,摩擦因数随质量分数变化摩擦因数持续降低,而青海云杉表面蜡质作为添加剂却随着质量分数的增加,摩擦因数先下降,后又上升。松油醇作为钢-钢摩擦副的添加剂时,减摩性能优于 0.5% 和 1.0% 质量分数下的青海云杉及 2.0% 质量分数下的青仟云杉。

图 2b 示出了钢-钢摩擦副下,载荷为 50 N 不同质量分数磨痕宽度的对比图,其中青海云杉在质量分数为 2.0% 时表现出了良好的抗磨性能,在低载荷条件下,1.0% 和 0.5% 质量分数的青海云杉与青仟云杉抗磨性能相当。

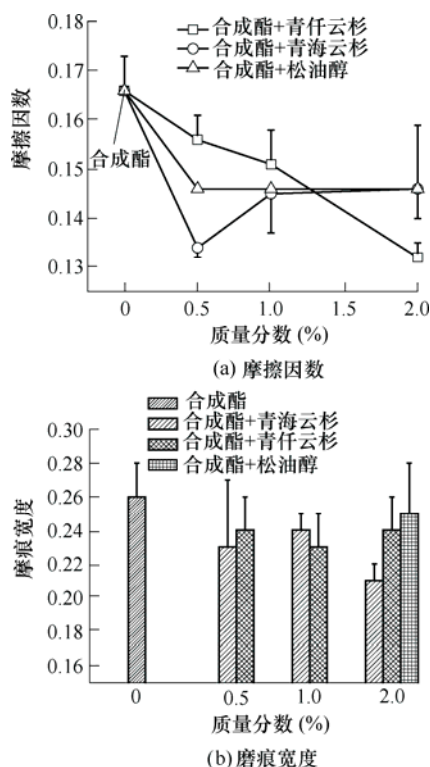


图 2 钢-钢摩擦副下随质量分数变化的摩擦学性能

图 3a 示出了不同种类添加剂在不同载荷下钢-钢摩擦副的摩擦因数对比图,图中可以看出在低载荷 50 N 的条件下,青仟云杉蜡质的减摩性能优于青海云杉蜡质,在 100 N 和 125 N 的条件下,青海云杉蜡质的减摩性能优于青仟云杉的减摩性能。图 3b 示出了,不同种类添加剂在不同载荷下钢-钢摩擦副的磨痕宽度对比图,发现青海云杉蜡质的抗磨性能最优。

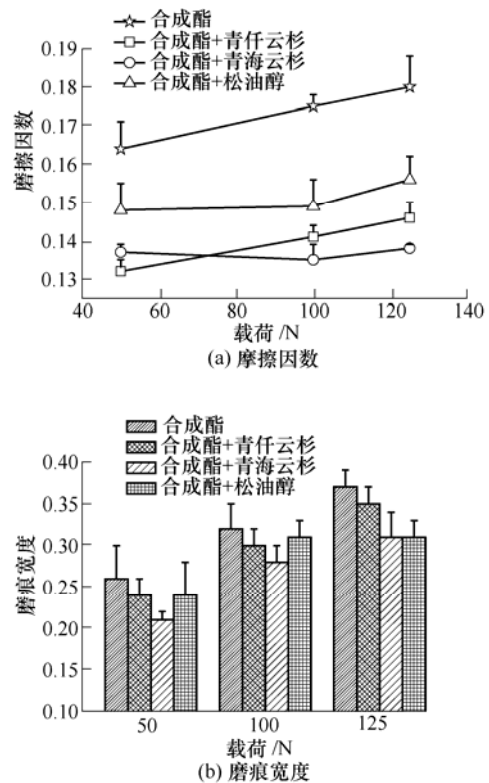


图 3 钢-钢摩擦副下摩擦学性能对比图

2.2.2 钢-铝摩擦副

图 4a 示出了钢-铝摩擦副下,载荷为 20 N,不同质量分数添加剂下的摩擦因数的对比图,可以看出,摩擦因数随质量分数的增加而逐渐降低当添加剂质量分数为 2% 时,青仟云杉和青海云杉摩擦因数最小,降低 56%,这应该归结于松树科植物叶片表面蜡质中所含的醇、酸和酯等成分的作用。

图 4b 示出了钢-铝摩擦副下,载荷为 20 N,不同质量分数下的磨痕宽度对比图,可以看出,低载荷 (20 N) 条件下,青仟云杉和青海云杉蜡质显示了较好的抗磨性能,随质量分数的降低,抗磨性能降低,但仍然优于基础油和加入松油醇的润滑油。

图 5a 示出了不同种类添加剂在不同载荷下钢-铝摩擦副的摩擦因数对比曲线,图中青仟云杉与青海云杉蜡质的摩擦因数曲线几乎重合并且低且稳定,说明在钢-铝摩擦副下两种蜡质都具有优异的减摩性能,而松油醇在钢-铝摩擦副润滑下条件下高于

基础油的摩擦因数。图 5b 示出了不同种类添加剂在不同载荷下钢-铝摩擦副的磨痕宽度对比图，青海云杉和青仟云杉蜡质对钢-铝摩擦副的抗磨性能均有一定的改善作用，其改善程度随着载荷的增大而变小。

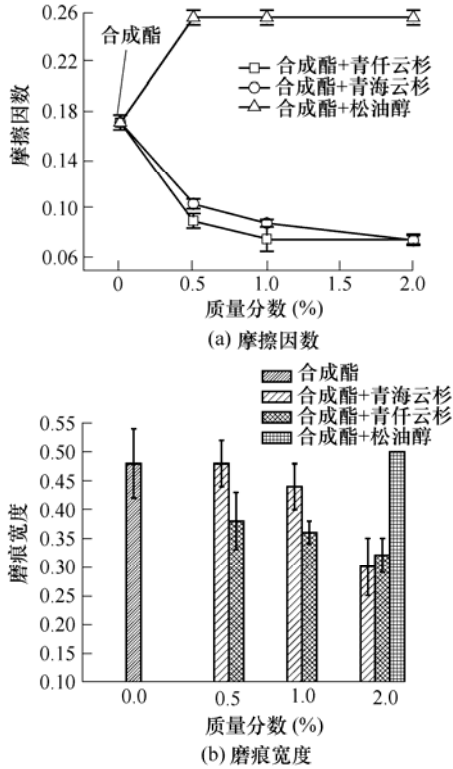


图 4 钢-铝摩擦副下摩擦学性能对比图

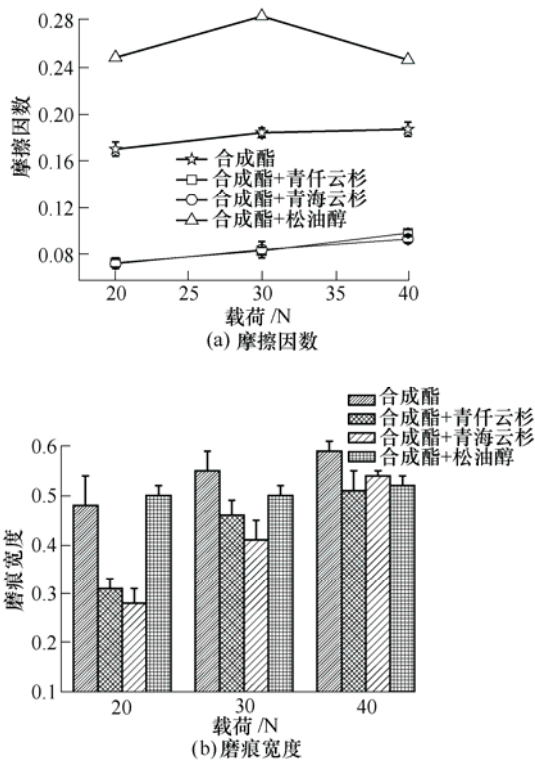
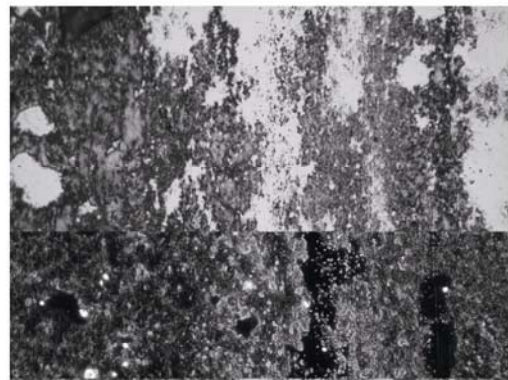


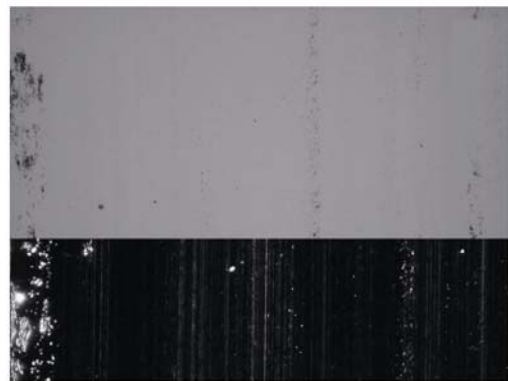
图 5 钢-铝摩擦副下摩擦学性能对比图

2.3 表面形貌分析

图 6 示出了钢-钢摩擦副和钢-铝摩擦副下的磨痕表面形貌图，为了更好地观测磨痕表面的形貌，进行了明场和暗场两种拍摄方式，截取对应明场所在位置的暗场拼接而成图中图片。在图 6a、6b、6c 中分别为钢-钢摩擦副下，基础油和加入蜡质添加剂后的磨痕表面形貌对比图，图 6a 是基础油润滑下的磨斑形貌，可以看到磨痕表面深的犁沟和粘着磨损，而青仟云杉叶表蜡质作添加剂，磨斑表面光滑平整，青海云杉叶表蜡质作添加剂，磨痕沿摩擦方向留下轻微磨痕，结果表明，两种蜡质作添加剂，可以明显提高钢-钢摩擦副的耐磨性能；图 6d、6e 和 6f 分别为钢-铝摩擦副下，基础油和加入蜡质添加剂后的磨痕表面形貌对比图，图 6d 可以看到宽的摩擦痕迹和金属剥落的凹坑，加入青仟云杉表面蜡质作为添加剂后，磨痕表面得到改善，图 6f 中加入青海云杉表面蜡质作为添加剂后，磨痕表面抗磨性能提高。加入两种蜡质添加剂，润滑油的抗磨性能明显改善。在钢-钢摩擦副中青仟云杉表面蜡质起到的效果较好，而在钢-铝摩擦副中青海云杉起到的效果较好。为了进一步分析蜡质材料的抗磨减摩机理，我们用飞行质谱对磨痕表面的阴阳离子作进一步分析。



(a) 钢-钢合成酯



(b) 青仟云杉(钢-钢)

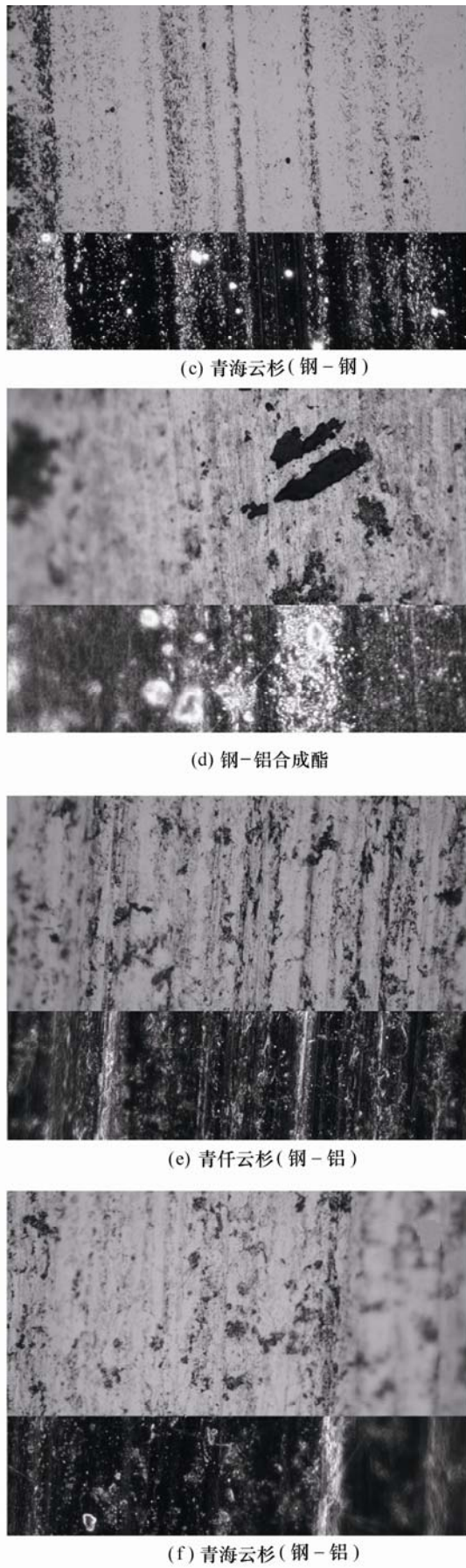
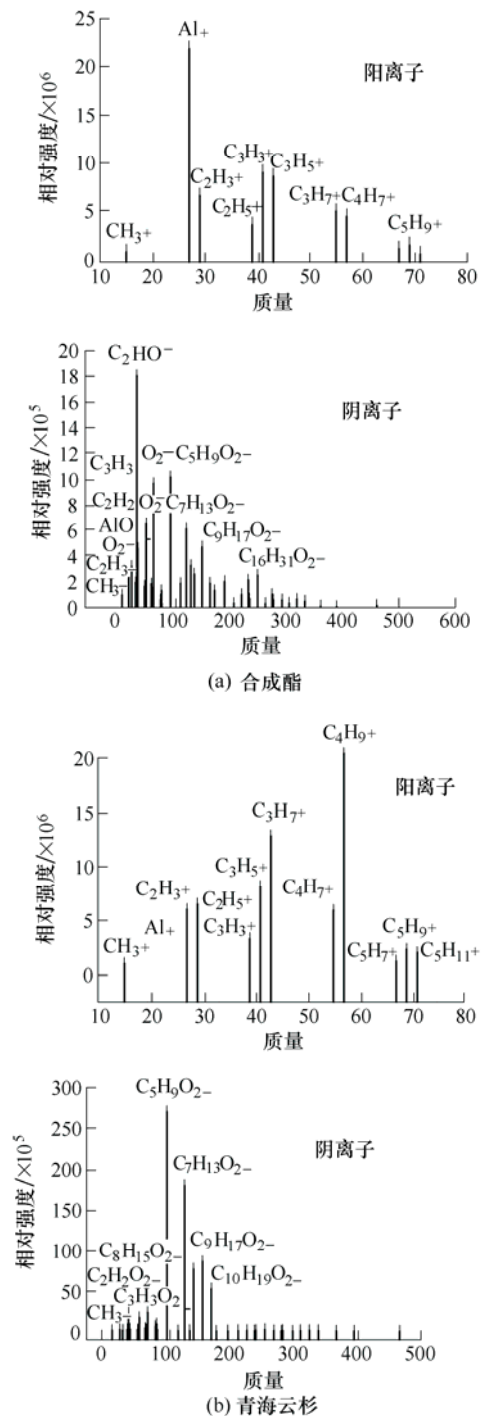
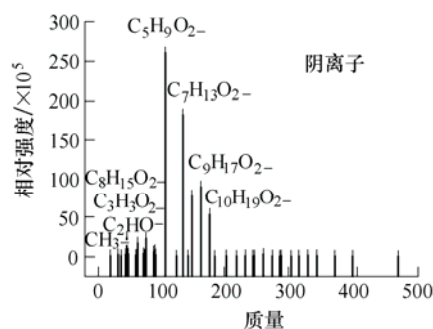
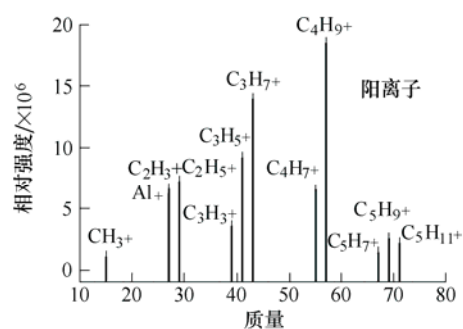


图 6 钢-钢和钢-铝摩擦副下磨痕表面形貌图片对比

图 7 示出了添加剂质量分数为 2% 载荷为 20 N 的条件下的钢-铝摩擦副的磨痕表面阴阳离子的飞行质谱分析结果, 图 7a、7b、7c 显示了阳离子成分分布, 纯合成酯润滑下的磨痕表面的自由离子 Al^+ 的含量几乎是加入添加剂后的 4 倍, 而加入添加剂后 $C_xH_y^+$ 离子的数量却有很大的增加, 表明摩擦表面形成了以 C、H 和 O 元素为主的摩擦膜, 覆盖了金属离子; 图 7a、7b、7c 显示了阴离子成分及分布, 可以观察到短链烃类阴离子 $C_xH_yO_z^-$ 的数量也有相当大程度的增加, 表明, 长链分子在摩擦过程中





(c) 青杉云杉

图7 磨痕表面阴阳离子的飞行质谱分析

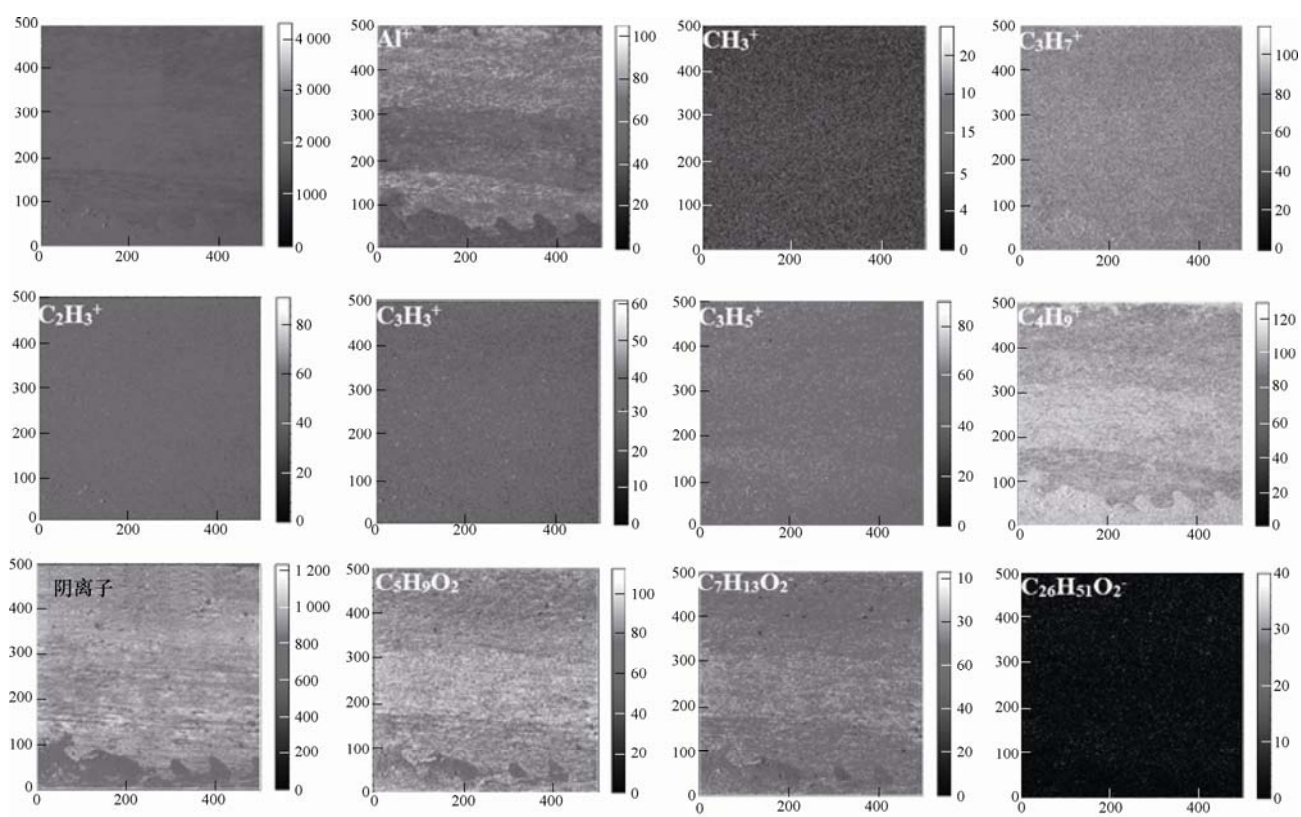
被剪断, 形成了低分子量的生成物。图8示出了与图7对应的磨痕所选区域的元素分布图, 区域越亮表示所含离子的质量分数越高, 这个图像能够更好地呈现阳离子之间的关系。图7和图8说明在基础油合成酯中加入蜡质添加剂后, 可以在表面生成以C-H-O为主的物理和化学吸附膜和部分氧化膜, 起到降低摩擦和提高耐磨性能的目的。

3 结论

(1) 提取了两种云杉叶片表面蜡质, 并分析了蜡质成分; 表明叶片表面蜡质作为添加剂, 可以满足环保要求。

(2) 云杉叶片表面蜡质是一种优异的减摩抗磨剂, 可以提高钢-钢、钢-铝摩擦副的摩擦学性能。

(2) 二次质谱分析表明, 优异的摩擦学性能归功于蜡质添加剂成分中的醇、酯和酸等成分在摩擦表面生成以C-H-O为主的物理和化学吸附膜和部分氧化膜。



(a) 青海云杉

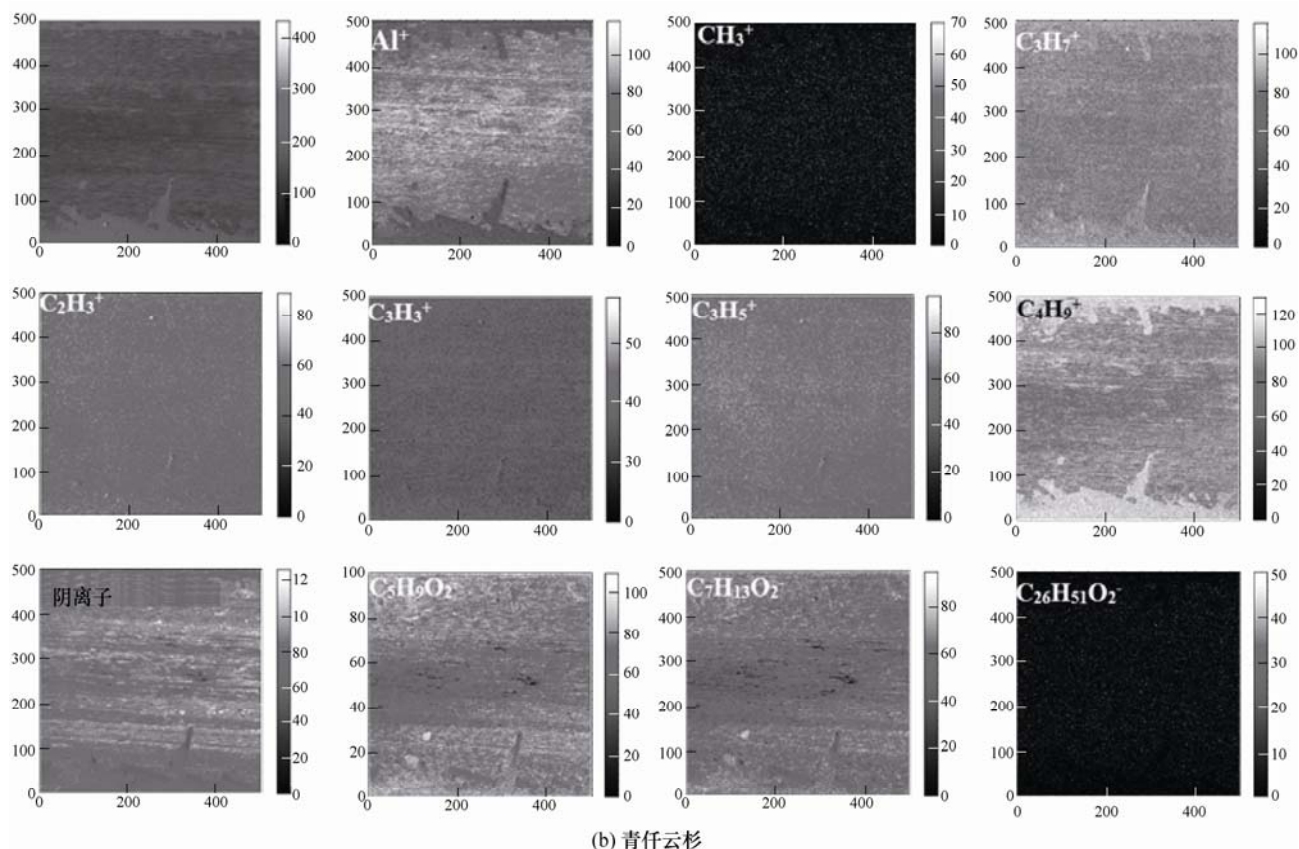


图 8 青海云杉和青仟云杉磨痕所选区域的阳离子化学图像

参 考 文 献

- [1] 刘启跃, 朱旻昊, 周仲荣, 等. 润滑油对微动摩擦特性影响的研究[J]. 机械工程学报, 2000, 36(12): 1-4.
LIU Qiyue, ZHU Minhao, ZHOU Zhongrong, et al. Research on the effects of lubrication on the micro friction characteristic[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2000, 36(12): 1-4.
- [2] NIKAS G K, SAYLES R S. Study of leakage and friction of flexible seals for steady motion via a numerical approximation method[J]. Tribology International, 2006, 39(9): 921-936.
- [3] 乔玉林, 徐滨士, 马世宁, 等. Fe-Cr-Ni 耐磨涂层的摩擦性能及作用机理[J]. 机械工程学报, 2002, 38(5): 18-21.
QIAO Yulin, XU Binshi, MA shining, et, al. Fe - Ni - Cr mill coating friction resistance and the mechanism of action[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2002, 38(5): 18-21.
- [4] 董凌, 方建华, 陈国需, 等. “绿色” 润滑剂的发展[J]. 合成润滑材料, 2003(3): 10-16.
DONG Ling, FANG Jianhua, CHEN Guoxu, et al. The development of green lubricants[J]. Synthetic Lubricants, 2003(3): 10-16
- [5] 杨汉民, 何东平, 张玉峰, 等. 植物油制备绿色环保润滑剂的展望[J]. 中国油脂, 2003(11): 65-67.
YANG Hanming, HE Deping, ZHANG Yufeng, et al. The expectation of preparation of green lubricant oil[J]. China Oils and Fats, 2003(11): 65-67.
- [6] 王彬, 陶德华, 蒋海珍. 可生物降解二聚酸酯类的合成及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(5): 403-407.
WANG Bin, TAO Dehua, JIANG Haizhen. Synthesis of biodegradable dimer acid ester and its friction and wear performance study[J]. Tribology International, 2005, 25(5): 403-407.
- [7] 王大璞, 乌学东, 张信刚, 等. 绿色润滑油的发展概况[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(2): 181-186.
WANG Dapu, WU Xuedong, ZHANG Xingang, et al. Developing status of green lubricating oils[J]. Tribology, 1999, 19(2): 181-186.
- [8] 孙玉彬, 胡丽天, 薛群基. 环境友好润滑油的发展及其摩擦学研究现状[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(4): 381-387.

- SUN Yubin, HU Litian, XUE Qunji. The development of environment friendly lubricants and tribology research status[J]. *Journal of Tribological*, 2008, 28(4): 38-387.
- [9] 陈春怀, 周敬恩. 菜籽油基生态淬火油的研制[J]. *机械工程学报*, 2002, 38(10): 118-121.
- CHEN Chunhuai, ZHOU Jingen. The development of the rapeseed oil base ecological quenching oil[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2002, 38(10): 118-121.
- [10] 何建国, 张朝辉, 刘思思, 等. 含氮硼蓖麻油聚氧乙烯醚水溶液的摩擦学特性[J]. *机械工程学报*, 2014, 50(23): 112-118.
- HE Jianguo, ZHANG Chaohui, LIU Sisi, et al. Nitrogen boron tribological properties of castor oil polyoxyethylene ether solution[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2014, 50(23): 112-118.
- [11] FOX N J, STACHOWIAK G W. Vegetable oli-based lubricants —A review of oxidation[J]. *Tribology International*, 2007, 40: 1035-1046.
- [12] 方建华, 陈波水, 王九, 等. 环氧油酸甲酯润滑添加剂的摩擦学性能研究[J]. *润滑油*, 2015(2): 22-25.
- FANG Jianhua, CHEN Boshui, WANG Jiu, et al. Tribology performance of epoxy oleic acid methyl ester lubricant additives[J]. *Lubricating Oil*, 2015(2): 22-25.
- [13] 许晓春, 夏延秋, 吴浩, 等. 植物叶片提取物作为添加剂在铝-钢摩擦副下的摩擦学性能[J]. *科学通报*, 2014(36): 3621-3625.
- XU Xiaochun, XIA Yanqiu, WU Hao, et al. Plant leaves extract as additives in aluminum and steel friction pair of tribological performance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014(36): 3621-3625.
- [14] 李灵之, 马杰, 向建华, 等. 植物角质层内外蜡质的差异及其与抗逆性的关系[J]. *植物生理学报*, 2011(7): 680-684.
- LI Lingzhi, MA Jie, XIANG Jianhua, et al. Inside and outside plant cuticle wax qualitative difference and its relationship with the resistance[J]. *Acta Phytophysiological Sinica*, 2011(7): 680-684.

作者简介: 马婧雯, 女, 1991年出生。主要研究方向为润滑油及其添加剂摩擦化学。

E-mail: 932389028@qq.com

夏延秋(通信作者), 男, 1964年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为润滑油及其添加剂摩擦化学。

E-mail: xiayq@ncepu.edu.cn