

两种含氟空间润滑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全氟聚醚(Z25)和甲基氟氯苯基硅油(FCPSO)两种空间润滑油在空气、真空和高纯氮气气氛中的摩擦磨损性能,采用扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱仪(XPS)分别分析了磨损表面的微观形貌及典型元素的化学状态。结果表明:Z25在3种气氛中均表现出低摩擦高磨损的特性,且真空中摩擦系数最低,这主要是由于Z25对摩擦副具有润滑和腐蚀的双重作用;FCPSO在3种气氛中均表现出高摩擦低磨损的特性,且真空中磨斑直径最小,这主要是由于FCPSO在摩擦副表面形成了FeCl₂边界保护膜。

关键词: PFPE; FCPSO; 腐蚀磨损; 空间润滑; 摩擦磨损机理; 反应活性

中图分类号: TH117.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2012)06-0619-07

Tribological Behaviors of Two Kinds of Fluorine – containing Space Lubricating Oil 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 two kinds of space liquid lubricants named perfluoropolyether (Z25) and chlorinated – phenyl and trifluorinated – butyl with methyl terminated silicone oil (FCPSO) were investigated by the vacuum four – ball tribometer (VFBT) in air, vacuum and high – purity nitrogen. The morphologies and element analysis of the worn surfaces were observed using scanning electron microscopy and x – ray photoelectron spectroscopy, respectively. The results of the tribological tests in the three kinds of atmospheres all show that, due to both the lubricating and corrosive effects of Z25 to steel, it exhibited lower friction coefficients with larger wear scar diameters. Comparing Z25, FCPSO exhibited higher friction coefficients with smaller wear scar diameters, which was mainly because of the anti – wear boundary film formed by FCPSO.

Key words: PFPE, FCPSO, corrosive wear, space lubrication, friction and wear mechanisms, reactivity

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,因此两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)和欧洲航空航天局(ESA)均建立了比较完

Received 24 July 2012, revised 15 August 2012, accepted 7 September 2012, available online 28 November 2012.

* 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) and National Natural Science Foundation of China (51175492 and 51175493).

国家重点基础研究发展规划项目(973)(2011CB706603)和国家自然科学基金(51175492 and 51175493)资助。

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比较深入、系统的基础研究,并出版了技术手册^[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及其真空摩擦学性能的相关数据积累和摩擦磨损机理研究还很不完善^[6-9].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、真空和高纯氮气气氛中的摩擦磨损性能.

PFPE 主要有 K 型, Y 型, D 型和 Z 型四类,并以无支链的 Z 型黏温性能和润滑性能最好,与钢/钢摩擦副的反应活性最高^[10-12],作为空间环境用最具

代表性.硅油具有极佳的高低温性能以及黏温特性和较差边界润滑性能,翁立军等^[6-8]在硅油分子中部分硅原子上引入了氟苯基团和 F、Cl 等活性元素,使得改性硅油在国内航天器上得到了广泛的应用.因此,本文主要选用了 Z 型 PFPE (Z25) 和甲基氟氯苯基硅油 (FCPSO) 作为试验材料,考察了二者摩擦学性能,讨论了摩擦磨损机理,以期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

试验选用全氟聚醚 (Z25),甲基氟氯苯基硅油 (FCPSO) 两种润滑油,其理化性能如表1所示.其

表1 两种润滑剂的理化性能和组成

Table 1 Typical properties and components of the two lubricants

properties	Z25	FCPSO
Average molecular weight	9 500	9 000
Structure	$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_3$ $x/y = 2/3$	See references [7]
Viscosity at 40 °C / (mm ² · s ⁻¹)	157	109
Viscosity at 100 °C / (mm ² · s ⁻¹)	49	34
Viscosity index	358	350
Density at 20 °C / (kg · m ⁻³)	1 851	1 113
Vapor pressure at 20 °C / Pa	3.9×10^{-10}	3.1×10^{-9}

中 Z25 产自意大利苏威尔苏莱克斯公司,FCPSO 系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制备.

1.2 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、真空和高纯氮气气氛中考察了 Z25 和 FCPSO 的摩擦磨损性能.试验条件:载荷 392 N,主轴转速 1 450 r/min,试验时间 30 min,试验温度为室温.使用的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,操作步骤与常规四球摩擦试验相同.真空中的四球摩擦试验,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,向真空室内充入高纯氮气,待压强达到常压后,开始摩擦试验.试验过程中电脑实时采集摩擦力、真空度和润滑油温度数据,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.

用 JSM - 5600LV 扫描电子显微镜 (SEM) 观察钢球磨斑表面的微观形貌,采用 ESCALAB 210 型电子能谱仪 (XPS) 分析了磨斑表面典型元素的化学状态.

2 结果与讨论

2.1 摩擦磨损性能

图 1 分别给出了在 Z25 和 FCPSO 的润滑下,摩擦副的摩擦系数及磨斑直径 (WSD 值).可以看出:Z25 的摩擦系数和 WSD 值在空气中较大,真空和氮气中较小;FCPSO 的摩擦系数在空气中较小,在真空和氮气中较大,WSD 值在 3 种气氛中相差不大.在 3 种气氛中,Z25 的摩擦系数均比 FCPSO 小,WSD 值均比 FCPSO 大,即 Z25 表现出低摩擦高磨损特性,FCPSO 表现出高摩擦低磨损特性.

图 2 分别示出了在 3 种气氛中两种润滑油温度随时间变化的曲线.由图 3 可见:Z25 的温升曲线比较平缓,温升速度约为 0.89 (空气中)、0.82 (真空中) 和 0.61 °C/min (氮气中).整个摩擦过程,FCPSO 的温升速度较 Z25 剧烈,约为 1.13 (空气中)、1.32 (真空中) 和 1.38 °C/min (氮气中).

图 3 分别示出了室温下 Z25 和 FCPSO 润滑油在 3 种气氛中摩擦系数随时间变化的曲线. 由图 3 可见: Z25 在整个摩擦试验过程中摩擦系数较为稳定, 只是在摩擦初始阶段有些波动. FCPSO 在整个摩擦试验过程中摩擦系数均波动较大, 其中空气中

摩擦系数相对较低且稳定. 以上现象均与图 2 中的温升曲线较为吻合.

2.2 磨斑表面分析

图 4 和图 5 分别给出了空气、真空和氮气中, 在 Z25 或 FCPSO 润滑下, 钢球磨斑表面微观形貌的

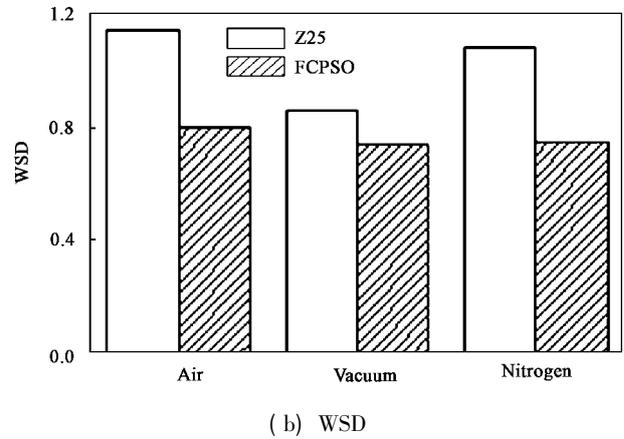
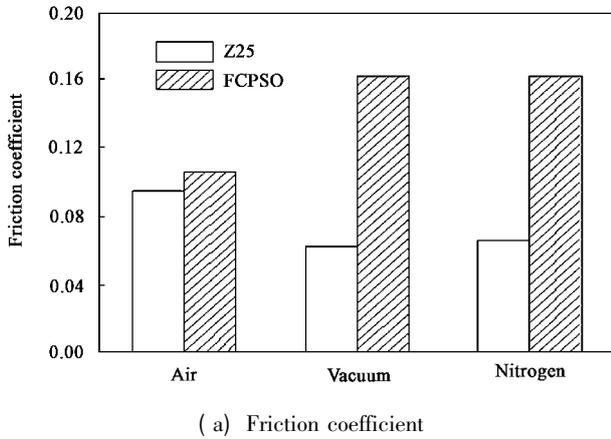


Fig. 1 Tribological characteristics of lubricants

图 1 润滑剂平均摩擦系数和 WSD 值

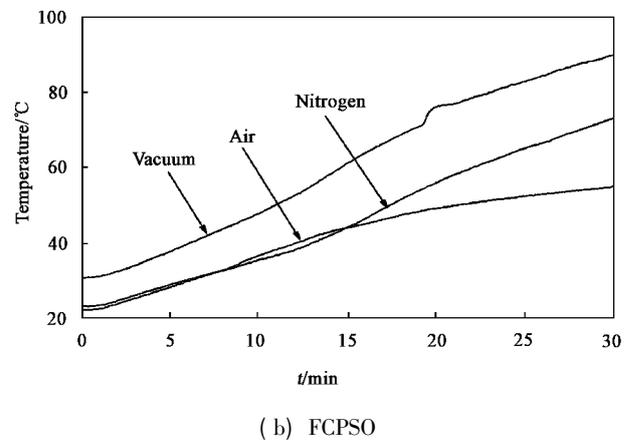
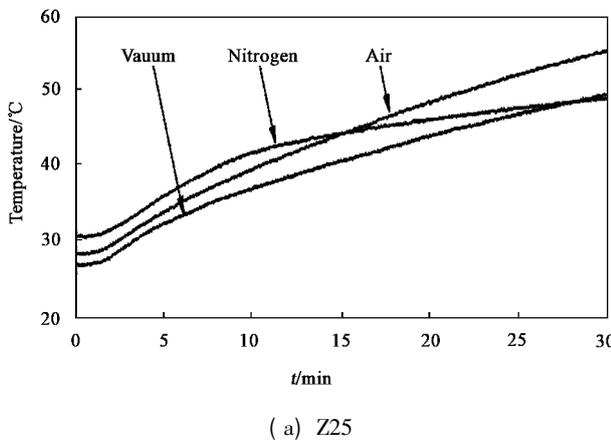


Fig. 2 Temperature of the lubricants as a function of rotating time

图 2 润滑剂温度随时间变化曲线

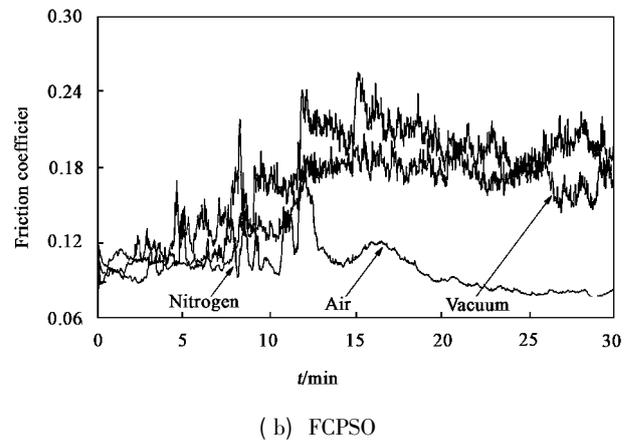
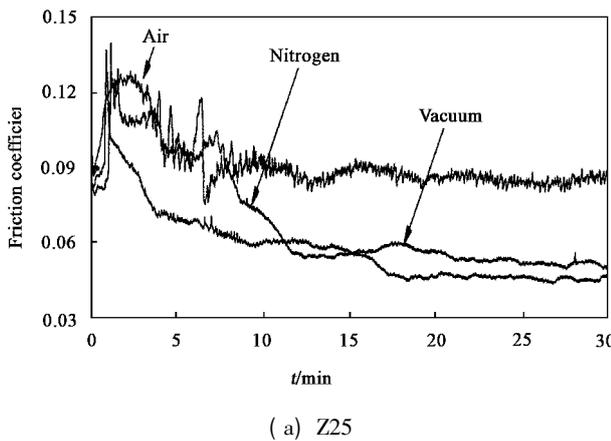


Fig. 3 Friction coefficient as a function of rotating time

图 3 摩擦系数随时间变化曲线

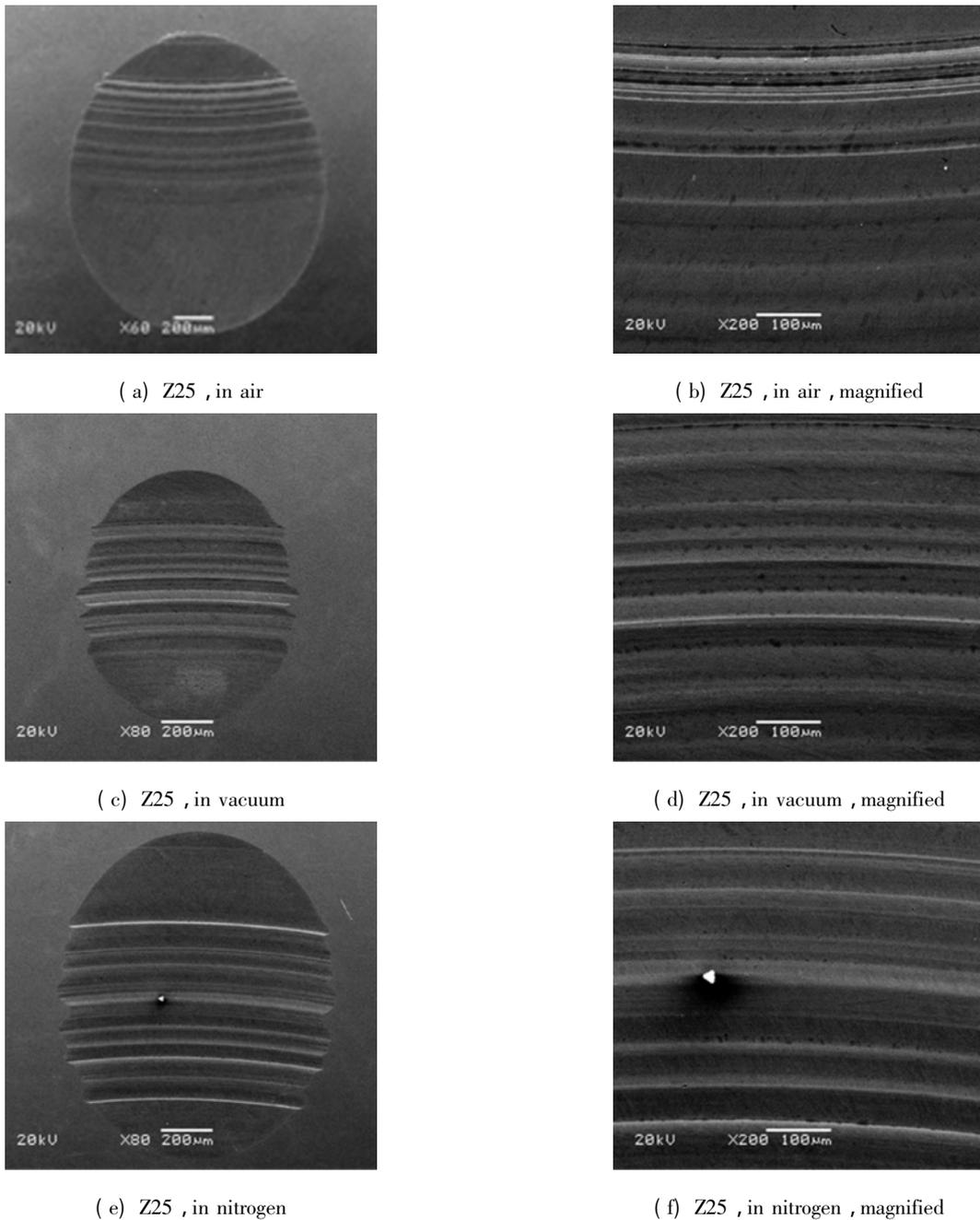


Fig. 4 SEM micrographs of wear scar under lubrication of Z25

图4 Z25 润滑下磨斑表面形貌的 SEM 照片

SEM 照片. 从图 4 可以看出: 在 Z25 润滑下, 空气中, 钢球表面较为光滑平整, 这主要是由腐蚀磨损和氧化磨损造成的; 真空和氮气中, 钢球表面有较多深的沟槽, 其沟槽表面光滑规整, 无裂纹和黏着, 从磨痕的形貌来分析, 这主要是由腐蚀磨损造成的. 从图 5 可以看出: 在 FCPSO 润滑下, 空气中, 钢球表面有细而密的磨痕, 钢球表面光滑无黏着裂纹的迹象, 这主要是氧化磨损作用的结果; 真空和氮气中, 钢球磨斑表面有黏着、微裂纹和犁沟等迹象, 从磨痕的形貌来分析, 这主要是由黏着磨损造成的.

图 6 给出了空气、真空和氮气中, 在 Z25 润滑下, 钢球磨损表面 F1s 的 XPS 谱图. 如图所示, 磨斑表面 F1s 峰结合能出现在 689.53 和 685.21 eV, 分别归属于有机氟化物 (C-F) 和金属氟化物 (M-F) [14]. 经氩离子刻蚀 3 min 之后, 空气和氮气中磨损表面的 C-F 峰基本消失, 真空中磨损表面的 C-F 峰也减弱了很多, 而 M-F 峰强度却大幅增加. 真空中磨损表面经氩离子刻蚀 30 min 后, C-F 峰完全消失, M-F 峰依然存在.

图 7 给出了空气、真空和氮气中, 在 FCPSO 润

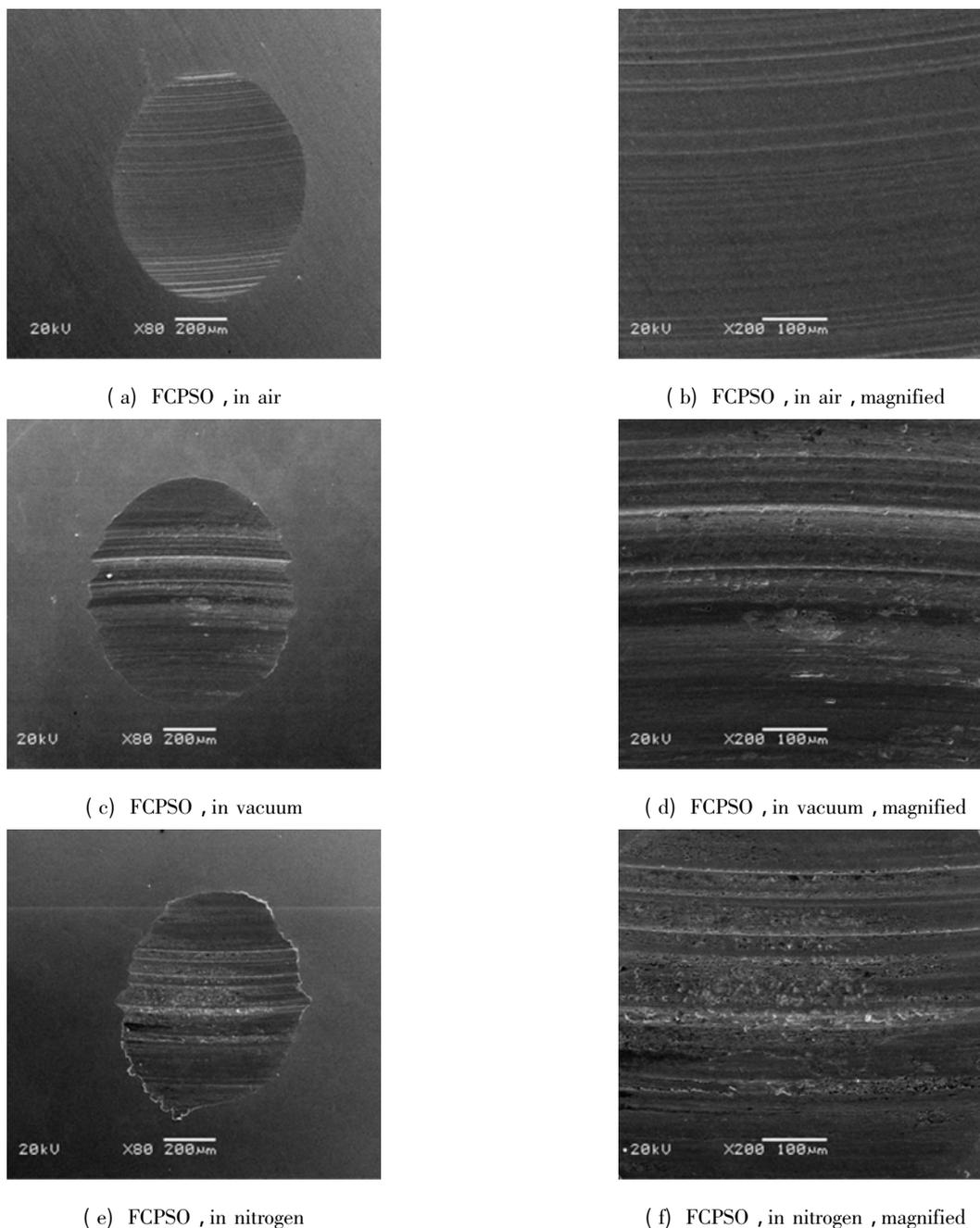


Fig. 5 SEM micrographs of wear scar under lubrication of FCPSO

图5 FCPSO 润滑下磨斑表面形貌的 SEM 照片

滑下,钢球磨损表面 F1s 的 XPS 谱图.如图 7 所示,真空和氮气中,磨斑表面 Cl2p 峰结合能出现在 201.00 eV 和 198.80 eV,分别归属于有机氯化物(氯代苯等)和金属氯化物(FeCl_2)^[14].空气中,钢球磨斑表面并未出现 Cl2p 峰.

2.5 摩擦磨损机理

Z25 分子中含有大量活性元素 F,由于摩擦作用使 Z25 分子发生断链并产生 F 原子,F 原子与摩擦表面的 Fe 元素形成低剪切力的氟化铁(FeF_x , $x = 2$ 或 3),但 FeF_x 为一种脆性化合物,在摩擦过程中

FeF_x 不断被清除而又不断生成.在这种往复摩擦过程中表现为低摩擦和高磨损特性.

针对 Z25 的润滑机理,结合 F1s 的 XPS 图,我们提出如图 8 所示模型.磨损表面被两层润滑保护膜所覆盖,上层为吸附在表面的聚合物层,由 Z25 分子在摩擦作用下发生断链和聚合等复杂反应之后形成,具有较好的减摩作用,但与表面吸附能力较弱.下层为基底的金属原子(Fe)与 Z25 分子链中释放的 F 原子发生摩擦化学反应生成的金属氟化物(FeF_x),具有较好的减摩作用,且与基底结合力较

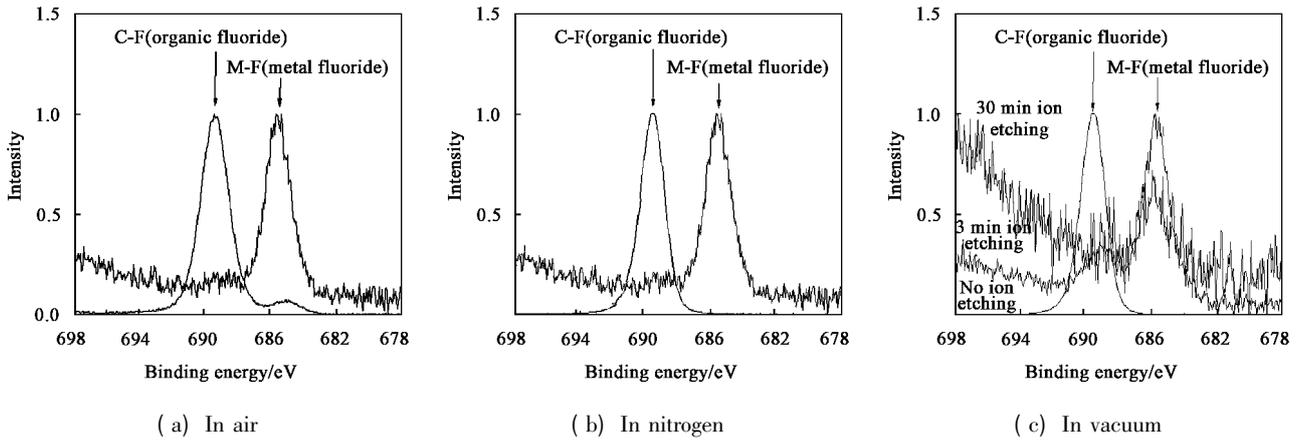


Fig. 6 F1s XPS spectra of the wear scar of steel ball after sliding with Z25

图6 Z25 润滑下钢球磨斑表面 F1s 的 XPS 谱图

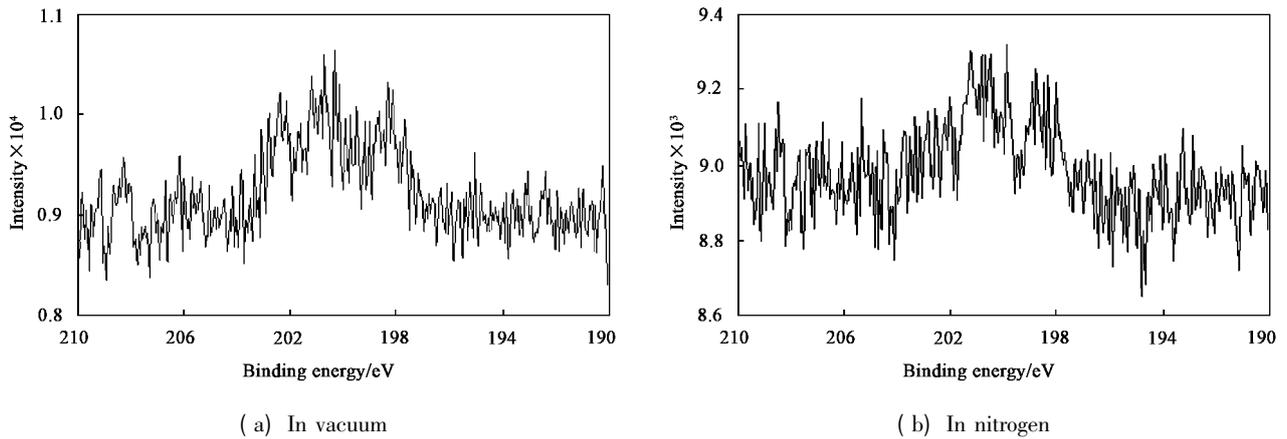


Fig. 7 Cl2p XPS spectra of the wear scar of steel ball after sliding with FCPSO

图7 FCPSO 润滑下钢球磨斑表面 Cl2p 的 XPS 谱图

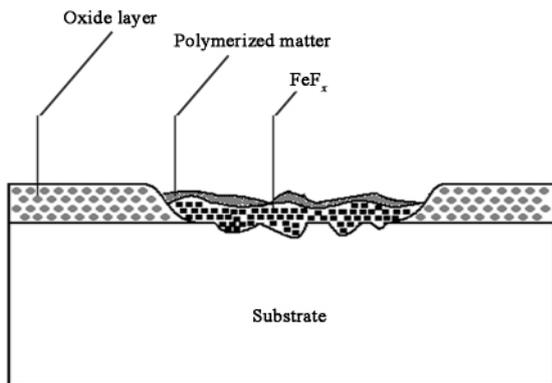


Fig. 8 Schematic model of the surface layer after sliding with Z25

图8 Z25 润滑下磨损表面层原理模型

强,向基底层渗透较深。

硅油的抗剪切能力非常大,一般是最好的矿物油的20倍以上^[15],因此在FCPSO的油膜润滑下,摩擦系数波动较大。FCPSO分子中的活性元素F含

量较少,与摩擦副的反应活性较低,不能生成大量的 FeF_x ,起到减摩作用,因此摩擦系数较高。FCPSO分子中的Cl元素能与摩擦副反应生成耐磨的 $FeCl_2$ 边界极压膜,减小了磨损,因此WSD值较小。

Z25或FCPSO润滑条件下,真空和氮气中的WSD值均比空气中小。在Z25或FCPSO润滑条件下,空气中摩擦副表面主要摩擦化学产物均为 FeF_x 和 FeO_x ,PH Kasai^[16]认为: FeO_x 的存在有利于 FeF_x 的生成。因此,空气中氧对摩擦副的氧化磨损和润滑剂分子中F原子对摩擦副的腐蚀磨损共同作用,使得空气中钢球的WSD值更大,磨损更为严重。但由于FCPSO分子中F原子含量较少,对摩擦副的腐蚀磨损不如Z25严重。因此,FCPSO润滑条件下,钢球在3种气氛中的WSD值相差并不是很大。

3 结论

a. 在试验选定3种气氛中,Z25在真空中抗

磨减摩性能最好,FCPSO 在真空中抗磨性能最好。

b. Z25 在试验选定的3种气氛中由于生成了低剪切力的金属氟化物,因此均具有较低且平稳的摩擦系数,可用于对运转平稳性要求高的空间运动机构。

c. FCPSO 在试验选定的3种气氛中由于氧化膜或金属氯化物边界膜的保护,均具有较轻微的磨损,可用于对摩擦副保护要求高的空间运动机构。

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. 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. 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 - 257 (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,孙嘉奕,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] Masuko M , Jones Jr , W R Helmick , *et al.* Tribological characteristics of perfluoropolyether liquid lubricants under sliding conditions in high vacuum [J]. Journal of Synthetic Lubrication , 1994 ,11(2) : 111 - 119.
- [11] Jones W R ,Poslowski A K ,Shogrin BA , *et al.* Evaluation of several space lubricants using a vacuum four - ball tribometer [J]. Tribology transactions ,1999 ,42(2) : 317 - 323.
- [12] Masuko M I , Fujinami. Lubrication performance of perfluoropolyalkylethers under high vacuum [J]. Wear ,1992 ,159(2) : 249 - 256.
- [13] Jones Jr W R ,Johnson R L ,Winer W O , *et al.* Pressure - viscosity measurements for several lubricants to 5.5×10^8 Newtons per square meter (8×10^4 psi) and 140°C (300°C) [J]. ASLE Trans ,1975 ,18(4) : 249 - 262.
- [14] Charles D Wagner ,Alexander V Naumkin ,Anna Kraut - Vass *et al.* NIST X - ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20 , Version 3.5.
- [15] Organic silicon group of Chenguang Chemical Engineering Institute. Monomers and polymers of silicon [M] Beijing: Chemical Industry Press ,1986(12) : 374 - 375(in Chinese) [晨光化工研究院有机硅编写组.有机硅单体及聚合物[M].北京:化学工业出版社,1986(12):374-375].
- [16] Paul H , Kasai. Perfluoropolyethers: Intramolecular disproportionation [J]. Macromolecules , 1992 ,25: 6 791 - 6 799.