

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.02.008

## 水性环氧粘结固体润滑涂层的摩擦学性能研究\*

王月梅<sup>1,2</sup>, 周惠娣<sup>1</sup>, 陈建敏<sup>1</sup>, 陈磊<sup>1</sup>, 冶银平<sup>1</sup>

(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, 兰州 730000; 2.中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 水性环氧粘结固体润滑剂, 以水作为分散介质, 具有价格低廉、无毒、不燃等优点, 并且不含VOC, 是一类有很好的发展前景的环保型润滑剂。制备了一种环保型的含MoS<sub>2</sub>、石墨和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的性能优良的水性环氧粘结固体润滑剂, 其具有优异的理化性能和摩擦学性能, 尤其是在微动磨损的条件下, 其摩擦学性能优于有机溶剂型粘结固体润滑涂层对比样品。环保的摩擦学性能优异的水性环氧粘结固体润滑剂的制备, 为环保型润滑剂的发展提供了很好的依据。

**关键词:** 水性粘结; 固体润滑涂层; 摩擦学性能; 二硫化钼

中图分类号: TG115.58

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)02-0042-04

### Study on the Tribological Properties of the Waterborne Epoxy Bonded Solid Lubricating Coating

WANG Yue-mei<sup>1,2</sup>, ZHOU Hui-di<sup>1</sup>, CHEN Jian-min<sup>1</sup>, CHEN Lei<sup>1</sup>, YE Yin-ping<sup>1</sup>

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

**Abstract:** In waterborne bonded solid lubricant system the solvent is water, which is green, cheap and no harm for human health. It is desirable in respect of environmental protecting because of its zero level of VOC. A novel and environmentally friendly waterborne epoxy bonded solid lubricating film was prepared, which included MoS<sub>2</sub>, graphite and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the films had perfect tribological behaviour. It is worthy to point out that this novel waterborne bonded solid lubricant film characteristic of zero level of VOC and excellent tribological performance may provided evidence for environmental protecting lubricant.

**Key words:** waterborne bonded; solid lubricating coatings; tribological properties; MoS<sub>2</sub>

### 0 引言

粘结固体润滑涂层由于具有较低的摩擦因数, 宽的适用温度范围, 并且价格低廉、操作简单, 在空间技术和民用机械工业等领域得到了广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。然而, 目前绝大多数粘结固体润滑剂在制备过程中使用大量的有机溶剂, 在喷涂时大量的挥发性有机化合物(VOC)被排放到大气中, 对人体造成严重的危害, 对环境造成极大的污染。近几年来, 人们的环保意识逐渐增强, 对向大气中排放的VOC含量限制越来越严格; 尽可能使用低污染或无污染的材料成为人类生存和发展的迫切需要。因此, 环

保型的粘结固体润滑剂是未来粘结固体润滑剂的一个重要发展趋势。

水性环氧粘结固体润滑剂是一类环保型的粘结固体润滑剂, 它以水作为分散介质, 水性环氧树脂作为粘结剂, 二硫化钼、石墨等作为润滑剂。与有机溶剂型粘结固体润滑剂相比, 水性环氧粘结固体润滑剂以水作为分散介质, 具有价格低廉、无气味、不燃等优势, 并且不含VOC。所以从长远来看, 水性粘结固体润滑剂是未来环境友好型润滑剂发展的重要方向。然而, 目前关于这方面的文献报道很少<sup>[5]</sup>。文中制备了一种含MoS<sub>2</sub>、石墨和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的水性环氧粘结固体润滑涂层, 并且通过摩擦磨损试验与有机溶剂型粘结固体润滑涂层对比比较了涂层的摩擦学性能。结果表明该涂层具有很好的理化性能(附着力、抗冲击能力、柔韧性等), 更值得

收稿日期: 2009-11-30; 修回日期: 2009-12-25

基金项目: \*国家自然科学基金委创新研究群体科学基金资助项目(50421502); 国家“973”计划资助项目(2007CB607601)

作者简介: 王月梅(1981—), 女(汉), 山东青岛人, 硕士生。

关注的是该涂层具有很好的耐磨寿命。

## 1 试验

### 1.1 材料与试剂

二硫化钼: 含量 $\geq 99\%$ , 丹东鸭绿江润滑材料有限公司产品; 石墨: 含量 $\geq 99\%$ , 上海胶体化工厂产品; 三氧化二锑: 含量 $\geq 99\%$ , 上海试四赫维化工有限公司产品; 水性环氧树脂乳液: 乳白色液体, 固含量 $50\%$ , 中国科学院广州化学研究所产品; 水性聚酰胺固化剂: 黄色粘稠液体, 固含量 $60\%$ , 中国科学院广州化学研究所产品。

MFT-R 4000 型往复摩擦磨损试验仪, 中国科学院兰州化学物理研究所; MM-200 型摩擦试验机, 宣化材料试验机厂。

### 1.2 涂层制备

将固体润滑剂(二硫化钼、石墨)、表面活性剂、耐磨剂、水按一定的比例球磨48小时, 然后加入粘结剂水性环氧树脂乳液和水性聚酰胺固化剂; 搅拌均匀后即得到水性粘结固体润滑涂料。以 $0.15\sim 0.20$  MPa的压缩氮气作为驱动气体, 用喷枪将配制好的涂料喷涂到马口铁片或者摩擦磨损试验所用试块或试环的表面, 试块为 $12.7\text{ mm}\times 12.7\text{ mm}\times 19\text{ mm}$ 的1Cr18Ni9Ti不锈钢。喷涂前, 将试块表面预先进行喷砂、丙酮超声等处理以达到除锈和除油的目的, 喷涂固化后, 即得到所需的涂层。用MINITEST 1100型涂镀层测厚仪测得试块上涂层厚度为 $20\pm 2\text{ }\mu\text{m}$ , 用千分尺测定试环的涂层厚度为 $17\pm 2\text{ }\mu\text{m}$ 。

### 1.3 涂层的理化性能试验

涂层的理化性能分别按国标 GB1720-89 进行涂层附着力的测试、国标 GB/T1732-93 进行涂层耐冲击性能的测试和国标 GB1731-89 进行涂层柔韧性的测试。

### 1.4 涂层表征

采用MFT-R 4000型往复摩擦磨损试验仪评价涂层的摩擦磨损性能, 上试样为AISI 440C钢球(直径 $12.00\text{ mm}$ , HRC 58), 下试样为 $12.7\text{ mm}\times 12.7\text{ mm}\times 19\text{ mm}$ 的1Cr18Ni9Ti不锈钢试块, 接触形式为点接触, 如图1所示。测试条件(微动磨损条件): 载荷为 $30\text{ N}$ , 摩擦长度 $2.5\text{ mm}$ , 频率 $10\text{ Hz}$ , 温度

$24\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ , 大气环境(空气相对湿度 $30\%\sim 50\%$ )。采用MM-200型摩擦试验机评价涂层的摩擦磨损性能, 摩擦所用试环均为GCr15, 接触形式为面接触, 如图2所示。测试条件: 载荷为 $1560\text{ N}$ , 低速, 温度 $18\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 大气环境(空气相对湿度 $30\%\sim 50\%$ )。

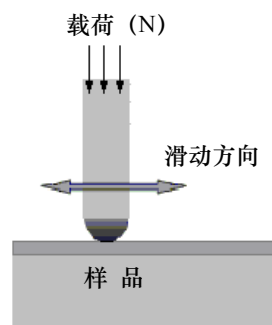


图1 MFT-R 4000 摩擦机上球-块摩擦副接触示意图

Fig.1 Schematic illustration of ball-on-block friction pairs on MFT-R 4000

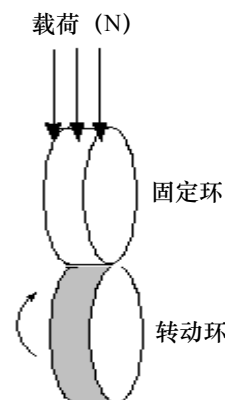


图2 MM-200 摩擦机上环-环摩擦副接触示意图

Fig.2 Schematic illustration of ring-on-ring friction pairs on MM-200

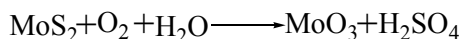
采用JSM-6701型冷场发射型扫描电子显微镜观察球磨后二硫化钼的表面形貌; 用日本Rigaku D/max-2004型X射线衍射仪测定球磨前后 $\text{MoS}_2$ 的晶体结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 球磨后 $\text{MoS}_2$ 粉体的形貌以及性能

试验中所用的主要润滑剂为二硫化钼, 二硫化钼由于拥有薄片结构而具有很好的润滑性, 但在潮湿的气氛中二硫化钼的润滑性能大大降低, 湿度是影响二硫化钼摩擦因数升高的主要因素<sup>[6]</sup>; 且二硫化钼容易与水作用生成三氧化钼, 生成的酸对涂层

也有一定的腐蚀。反应方程式如下图所示:



有研究表明,二硫化钼溅射膜在100%RH的潮湿空气中存放一定时间之后,其润滑性能会退化及失效,其主要是由MoS<sub>2</sub>的逐渐深度氧化和底材腐蚀所引起的,MoS<sub>2</sub>容易氧化成MoO<sub>3</sub><sup>[6]</sup>。为考察在水球磨的过程中二硫化钼是否与水发生变化,进行了

球磨前后二硫化钼XRD晶型分析,从图3中可以看出,球磨前后二硫化钼的晶型没有发生变化,都呈现很好的六方晶型,而且并没有发现三氧化钼的峰,说明在水中球磨并没有导致MoS<sub>2</sub>的氧化。六方晶型由S平面、Mo平面和S平面组成,其中S-S层之间是弱键,容易劈开,所以在摩擦过程中S-S层容易滑动容易得到低的摩擦因数。对球磨后二硫化钼的形貌进行了分析,通过电镜照片发现球磨后二硫

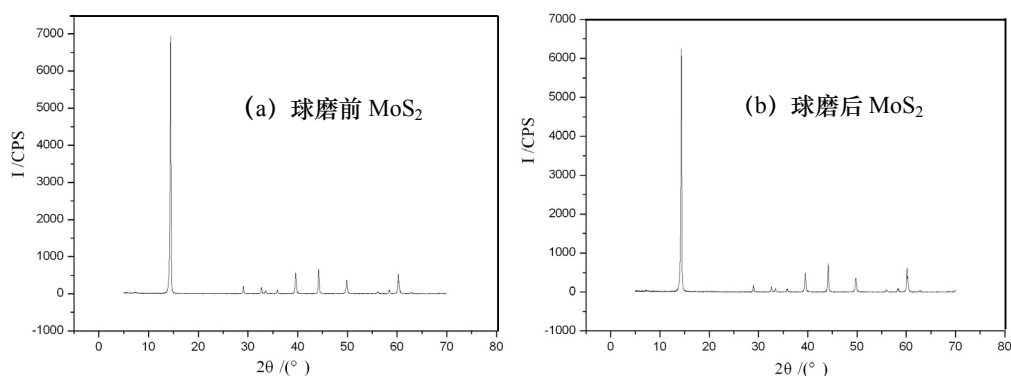


图3 球磨前后二硫化钼的 XRD 谱图

Fig.3 The XRD pattern of MoS<sub>2</sub> particle before (a) and after (b) milling

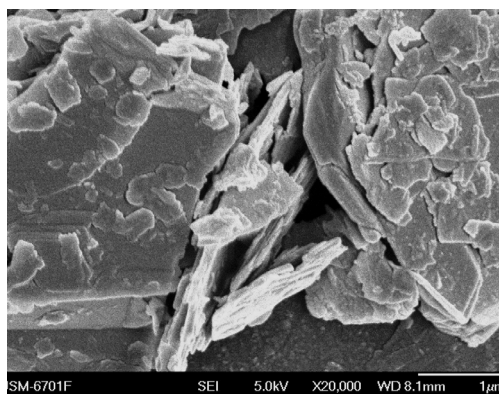


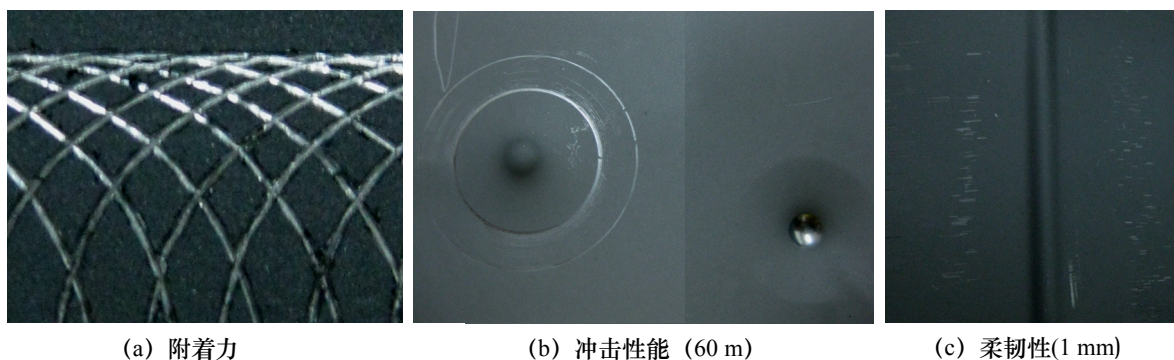
图4 球磨后二硫化钼粉末的表面形貌

Fig.4 SEM micrograph of MoS<sub>2</sub> particle after milling

化钼呈现薄片结构,从图4可以看出,片状的二硫化钼层层堆叠,球磨后二硫化钼颗粒仍然保持着鳞片状层状结构,在摩擦过程中容易得到良好的摩擦性能。

## 2.2 涂层的表现和理化性能

润滑涂层优异的理化性能是涂层优异的摩擦学性能的前提,按照已有配方制备了水性粘结固体润滑涂层,喷涂固化后,分别按GB1720-89漆膜附着力测试法、GB/T1732-93漆膜耐冲击测试法和GB1731-89漆膜柔韧性测试法测定所制得的涂层的理化性能。测得涂层的附着力为1级,抗冲击性能



(a) 附着力

(b) 冲击性能 (60 m)

(c) 柔韧性(1 mm)

图5 水性粘结固体润滑涂层的理化性能

Fig.5 Physicochemical properties of the waterborne bonded solid lubricating coating

为60 cm, 柔韧性为1 mm; 从图5可以看出, 水性环氧树脂润滑涂层具有优异的理化性能。

### 2.3 涂层的摩擦磨损性能

摩擦形式和接触形式对涂层的性能有很大的影响, 为了全面考察制备的水性粘结固体润滑涂层的性能, 分别在 MFT-R 4000 型往复摩擦磨损试验机

和 MM-200 摩擦试验机上评价了 3 种试样的摩擦磨损性能, 其中两种是我们选用的有机溶剂型涂层对比样品。1#有机溶剂型对比样品含有的主要成分与水性粘结固体润滑涂层相同, 2#有机溶剂型对比样品为性能比较优异的通用型环氧润滑涂层, 3#为制备的水性环氧粘结固体润滑涂层。摩擦磨损结果如图 6、图 7 所示。在微动的摩擦条件下, 如图 6 所示, 水性粘结固体润滑涂层具有优于有机溶剂型

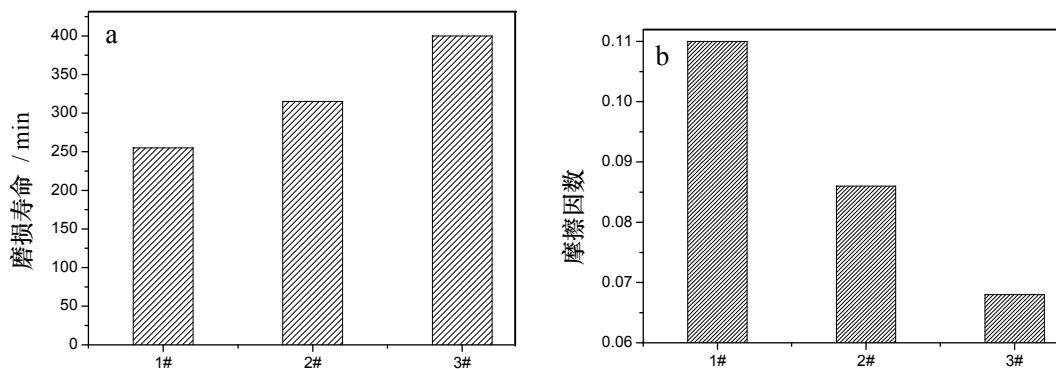


图 6 3 种粘结固体润滑涂层的耐磨寿命和摩擦因数示意图 (MFT-R 4000)

Fig.6 Antiwear life (a) and friction coefficient (b) of three different bonded solid lubricating coatings (MFT-R4000)

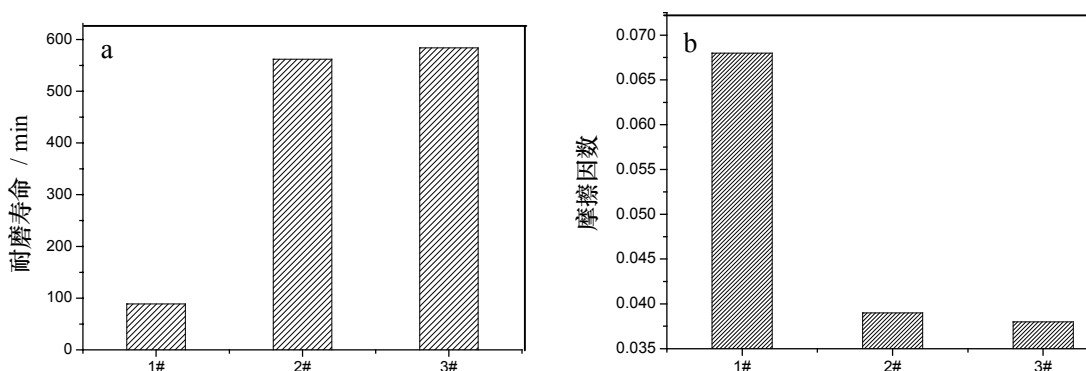


图 7 3 种粘结固体润滑涂层的耐磨寿命和摩擦因数示意图(MM-200)

Fig.7 Antiwear life (a) and friction coefficient (b) of three different bonded solid lubricating coatings (MM-200)

## 3 结论

(1) 制备了一种含  $\text{MoS}_2$ 、石墨和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的环保的性能优异的水性环氧粘结固体润滑涂层, 涂层具有很好的理化性能(附着力、抗冲击能力、柔韧性等);

(2) 该涂层具有与有机溶剂型粘结固体润滑涂层对比样品相媲美的摩擦学性能, 尤其是在微动的条件下; 性能优异的水性粘结固体润滑涂层的制备对研究环保型润滑剂具有深远的意义。(下转第 49 页)

## 参考文献:

- [1] 丁彰雄. 热障涂层的研究动态及应用 [J]. 中国表面工程, 1999, (2): 31-37.
- [2] Tolpygo V K, Clarke D R, Murphy K S. Evaluation of interface degradation during cyclic oxidation of EB-PVD thermal barrier coatings and correlation with TGO luminescence [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 188-189: 62-70.
- [3] Tolpygo V K, Clarke D R. Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163-164: 81-86.
- [4] Zhou Y C, Hashida T. Coupled effects of temperature gradient and oxidation on thermal stress in thermal barrier coating system [J]. International Journal of Solids and Structures, 2001, 38: 4235-4264.
- [5] 席军, 段祝平. 热障涂层在机械载荷与激光联合作用下的变形与破坏研究 [J]. 机械强度, 2006, 28(1): 088-095.
- [6] 侯平均, 王汉功, 查柏林, 等. 界面粗糙度对双层热障涂层残余应力影响的数值模拟 [J]. 热加工工艺, 2007, 36(7): 82-85.
- [7] 《中国航空材料手册》编辑委员会. 中国航空材料手册 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2001. 8.
- [8] Zhang Kun, Peng Qing, Chen Guang-nan. A Special Method to Evaluate the Strong Adhesion between Brittle Coating and Ductile Substrate [J]. Key Engineering Materials, 2007, 353-358: 1749-1752.

作者地址: 北京市北四环西路 15 号 100190

中国科学院力学研究所

Tel: (010) 82544270 (张坤)

E-mail: kzhang@imech.ac.cn

\*\*\*\*\*

•本刊讯•

## 《表面工程的理论与技术》出版

由徐滨士院士、朱绍华教授主编的《表面工程的理论与技术》是 99 年版再版后的修订版。书中阐述了表面工程的内涵、学科体系及发展表面工程的意义, 探讨了贯穿于各种表面技术之中的基本科学技术问题, 融入了复合表面工程、纳米表面工程、表面自修复技术和自动化表面技术等方面的最近研究成果。

(魏世丞 供稿)

(上接第 45 页)

## 参考文献:

- [1] Xu J, Zhou Z R, Zhang C H, et al. An investigation of fretting wear behaviors of bonded solid lubricant coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182: 146-151.
- [2] Naofumi Hiraoka. Wear life mechanism of journal bearings with bonded MoS<sub>2</sub> film lubricants in air and vacuum [J]. Wear, 2002, 249: 1014-1020.
- [3] 陈建敏, 冶银平, 党鸿辛. 粘结固体润滑膜及其应用 [J]. 摩擦学学报, 1994, 14 (2): 180-189.
- [4] Langlade C, Vannes B, Taillandier M, et al. Fretting behavior of low-friction coatings: contribution to industrial selection [J]. Tribol. Int. 2001, 34: 49-56.
- [5] Ikezawa Atsushi, Yamaguchi Tetsuji. Aqueous coating agent of hydrophilic resin, MoS<sub>2</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and/or Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> [P]. United States Patent, 6538051.
- [6] 王均安, 于德洋, 欧阳锦林. 二硫化钼溅射膜在潮湿空气中贮存后润滑性能的退化与实效机理 [J]. 摩擦学学报, 1994, 14(1): 25-32.
- [7] 陈铤, 施雪珍, 顾国芳. 双组分水性环氧树脂涂料 [J]. 高分子通报, 2002, 6: 63-70.
- [8] 陈立庄, 高延梅, 胡翔波, 徐飞. 水分散型水性环氧涂料的制备 [J]. 材料保护, 2005, 38(10): 51-53.
- [9] Randhir Parmar, Kalpesh Patel, Jayant Parmar. High-performance waterborne coatings based on epoxy-acrylic-graft-copolymer-modified polyurethane dispersions [J]. Polym. Int., 2005, 54: 488-494.
- [10] Chen W J, Wang S C, Chen P C, et al. Hybridization of aqueous PU/epoxy resin via a dual self-curing process [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110: 147-155.
- [11] Zabinski J S, Donley M S, McDevitt N T. Mechanistic study of the synergism between Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoS<sub>2</sub> lubricant systems using Raman spectroscopy [J]. Wear, 1993, 165: 103-108.
- [12] Li X B, Gao Y M, Xing J D, et al. Wear reduction mechanism of graphite and MoS<sub>2</sub> in epoxy composites [J]. Wear, 2004, 257: 279-283.

作者地址: 甘肃省兰州市天水中路 18 号 730000

兰州化学物理研究所

Tel: (0931) 4968284

E-mail: wanguyumei01@163.com