

微纳米减摩自修复技术的研究进展及关键问题*

许一¹, 徐滨士¹, 史佩京¹, 张保森^{1,2}

(1. 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072;

2. 上海交通大学 上海市激光制造与材料表面改性重点实验室, 上海 200240)

摘要: 阐述了微纳米减摩自修复材料的分类、作用机理及研究现状, 提出目前微纳米减摩自修复技术发展中的关键问题是建立准确的自修复评价方法及评价指标; 合理解决微纳米颗粒在油性介质中的分散与稳定难题; 根据设备的润滑工况选择合适的材料及使用工艺; 深入开展自修复机理研究, 进而实现磨损尺寸自修复等。

关键词: 微纳米材料; 摩擦磨损; 润滑; 自修复

中图分类号: TG117.3

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2009)-02-0007-08

Progress and key Issues of Micro- and Nanoscale Anti-friction Self-repairing Technology

XU Yi¹, XU Bin-shi¹, SHI Pei-jing¹, ZHANG Bao-sen^{1,2}

(1. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072; 2. Shanghai Key Laboratory for Materials Laser Processing and Modification, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240 China)

Abstract: Progress of the anti-friction self-repairing technology was summarized in details from three aspects about classifications, mechanisms and present status. Four key issues were also pointed out referring to the development of the technology at present. The first is to establish appropriate methods and criterions to evaluate efficacy of self-repairing; the second is to solve the problem of its dispersion and dispersive stability in oil medium; and the third is to choose suitable additives and operation processes according to different lubricating conditions. The last but not least is to investigate self-repairing mechanisms deeply. This will help worn surfaces to restore proper dimensions.

Key words: micro- and nanoscale materials; friction and wear; lubrication; self-repair

0 引言

随着现代工业的发展, 装备不断向高速、重载、集成化、高精度、长寿命等方向发展, 其设计运行条件越来越苛刻, 使用性能要求却越来越高。这些装备在使用过程中都存在大量的摩擦、磨损失效技术难题, 磨损失效已成为制约装备安全性、可靠性、使用寿命的技术瓶颈之一。据统计, 2006年全国因摩擦磨损导致9500亿元经济损失, 占GDP的4.5%^[1]。为减少装备机械零部件的磨损, 延长装备的使用寿命, 世界各国都在寻找能够同时具备减摩、抗磨和修复功能于一体的磨损自修复材料和技术, 使材料具有自修复功能或磨损过程中通过形成新的补偿层来弥补磨损, 实现装备零部件磨损损伤的动态自修复, 同时通过改善润滑实现节能减排。

微纳米材料能够以润滑油为载体, 通过机械摩擦作用、摩擦-化学作用和摩擦-电化学作用等, 在磨损表面沉积、结晶、渗透、铺展成膜, 对磨损损伤进行一定程度的填补和修复, 以补偿所产生的磨损, 达到磨损和修复的动态平衡, 甚至可形成一定厚度的修复层^[2]。微纳米材料在减摩技术中的应用为实现装备运行中的不解体维修提供了可行性, 已引起各国的广泛关注, 如美国国家纳米技术计划(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^[3], 2002年美国在面向下一代国防需求的材料研究中将自修复材料研究列为提升装备性能的关键技术之一^[4]。以微纳米材料为基础开发的微纳米减摩自修复技术已成为现代维修技术发展方向之一, 也是维修领域的创新性前沿研究内容, 具有广阔的应用前景。

1 微纳米减摩自修复材料的分类

近年来随着微纳米粉体材料制备技术和表面改性技术发展, 新型微纳米粉体材料不断出现, 在

收稿日期: 2009-01-16; 修回日期: 2009-02-24

基金项目: *国家973计划(2007CB607601)资助、国家自然科学基金资助项目(50735006)

作者简介: 许一(1976-), 男(汉), 山东威海人, 讲师, 硕士。

润滑减摩自修复领域的应用研究也日益广泛。目前开发的微纳米自修复材料主要包括微纳米单质粉体、硫属化合物、氢氧化物、氧化物、稀土化合物、硼酸盐、硅酸盐及高分子化合物等自修复材料。

1.1 微纳米单质粉体

目前国内外对纳米单质粉体的抗磨减摩及自修复作用的研究主要集中在纳米软金属、碳系列纳米材料上。常见的纳米软金属主要包括 Cu、Ni、Sn、Au、Ag、Pb 等。夏延秋^[5]等将 10~50 nm 的铜粉、镍粉和铋粉加到石蜡基基础油中,发现纳米铜粉或镍粉的加入,在同等条件下可使摩擦因数至少降低 18%,磨痕宽度可降低 35%,某些情况下甚至可降低 50%,说明纳米金属粉具有显著改善润滑油抗磨减摩性能的效果。Teterin^[6]将粒径分布为 40~500 nm、添加质量比为 0.1% 的 Mo 粉添加到基础油中,然后以铝合金和铸铁为摩擦副对其摩擦学性能进行了考察,结果发现与基础油相比,Mo 粉的加入可使摩擦因数从 0.16~0.18 下降到 0.08~0.12。装备再制造技术国防科技重点实验室采用化学修饰方法合成粒径分布在 50~80 nm 的纳米铜颗粒,将其以 0.05% 的质量比添加到基础油中,结果表明纳米铜的加入使基础油摩擦因数降低了 28%,并在磨损表面形成一层不连续的铜修复膜^[7,8]。张继辉、陈国需等采用球磨法制得纳米锌颗粒,在环块摩擦磨损试验机上考察了其抗磨减摩自修复性能,结果表明纳米锌颗粒表现出良好的自修复性能^[9]。

碳系列微纳米自修复材料主要包括金刚石、石墨、C₆₀ 等。俄罗斯采用爆炸法合成的纳米金刚石作添加剂生产出了 N-50A 润滑油,专门用于内燃机磨合,可使磨合时间缩短 50~90%,同时可提高磨合质量、节约燃料、延长发动机寿命^[10]。Ma^[11]将粒径小于 200 nm 的石墨分散在基础油中作为摩擦改性剂,Joe 等用往复和四球摩擦磨损试验机分别评价了含 20~40 nm 石墨/DNP 添加剂的摩擦学行为,结果表明当石墨粉体添加量为 3~5% 时能显著改善油品的摩擦学性能^[11]。Gupta 以 52 100 钢球和硬化的 M50 钢盘作对偶,考察了 C₆₀ 作为润滑油和润滑脂添加剂的抗磨减摩性能,结果表明在基础油中添加 5% 的 C₆₀ 可使钢盘的磨斑直径 (WSD) 从 300~380 μm 下降到 120~130 μm ,钢球的 WSD 从 200 μm 下降为 60 μm ,摩擦因数降低了 20%^[12]。阎逢元等还考察了添加量为 1.0% 时 C₆₀ 和

C₇₀ 混合添加剂的摩擦学性能,发现 C₆₀ 和 C₇₀ 的添加可使基础油的摩擦因数从 0.17~0.18 下降为 0.11~0.12,磨损体积降低 50~70%^[13]。

1.2 纳米硫属化合物

纳米硫属化合物减摩自修复材料主要包括纳米 MoS₂、WS₂、ZnS、PbS、CuS 等。张治军、薛群基等^[14,15]于 1994 年率先在水相中合成了 DDP 表面修饰的纳米 MoS₂、WS₂,证实了传统的层状结构固体润滑材料纳米化后仍具有较好的抗磨减摩性能。刘维民、陈爽^[16,17]等对纳米 ZnS 和 PbS 在润滑油中的摩擦学性能进行了大量研究,四球试验结果表明,DDP 或油酸表面修饰的纳米 PbS 和 ZnS 颗粒具有良好的抗磨减摩性能,能够显著降低摩擦因数和钢球磨斑直径,提高油品承载能力。罗湘燕^[18]等人采用高分子聚合制备的纳米 MoS₂/聚酯聚合物微粒,在 MS-800 四球机上进行摩擦磨损试验,P_B 值随着纳米 MoS₂ 颗粒添加量的增大而增加,当添加质量比为 3.0% 时,P_B 值提高了 95%,同时发现含有纳米 MoS₂/聚酯聚合物的润滑油可以有效防止金属烧结。徐建生^[19]等采用液相法制备了 CuS 纳米微粒,发现 CuS 加入润滑油中能极大地提高基础油的抗磨减摩性能,其机理是纳米 CuS 在摩擦副表面形成沉积膜填平摩擦表面的凹处,使摩擦表面始终处于较为平整的状态,改善了摩擦副的润滑状态,另外纳米微粒还起一定的“轴承”作用。

1.3 微纳米氧化物和氢氧化物

程鹏^[20,21]等人利用 HQ21 型摩擦磨损试验机对油酸修饰后的纳米 TiO₂ 的摩擦学性能进行了考察。试验分析认为,经修饰后的纳米 TiO₂ 粒子表面含有大量羟基和不饱和残键而具有很高的表面能和表面活性,摩擦过程中产生的闪温使纳米 TiO₂ 粒子通过羟基在摩擦表面发生化学吸附,同时部分纳米 TiO₂ 粒子可在摩擦表面形成致密的保护膜,起到良好的抗磨减摩和优异的修复性能。胡泽善采用四球试验机和环块试验机研究了 SnO₂ 纳米颗粒在 500SN 中的摩擦学性能。试验结果表明,SnO₂ 纳米颗粒可以显著地提高基础油的抗磨性和承载能力,降低摩擦因数。其润滑机理在于纳米 SnO₂ 颗粒或其聚集体形成了抗磨减摩膜,该膜降低了摩擦表面的剪切应力^[22]。董凌、陈国需等^[23~25]制备了 SiO₂/CuO、SiO₂/MgO、SiO₂/SnO₂ 复合纳米微粒,并对复合纳

米微粒的摩擦学性能和自修复性能进行了研究。结果表明,复合纳米微粒在摩擦过程中由于压应力的作用而沉积于磨损表面微观缺陷区域,并可在摩擦副接触区的高温高压下熔融铺展,形成低剪切强度的表面修复膜,从而对磨损表面起到修复作用,并表现出良好的减摩抗磨性能。苏登成、郑少华等采用超声波机械法制备了平均粒径为58 nm的 $\text{SiO}_2/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合纳米粒子添加剂,摩擦磨损试验结果表明,含该类修复材料润滑条件下的摩擦表面有明显的沉积层存在,很多划痕中间被沉积物质所填平,Mg、Al、Si等元素能沉积到磨损区域形成坚固的化学吸附层,对磨损表面起到修复作用^[26]。陈爽、周静芳等先后制备并研究了纳米 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 PbO 、 Sb_2O_5 、 ZnO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等作为油润滑添加剂的摩擦学性能,发现它们在摩擦过程中通过在摩擦副上沉积而起作用,从而改善油品的摩擦学性能^[27~30]。

1.4 微纳米硼系、稀土类化合物

董俊修、胡泽善、欧忠文等对纳米硼酸钡、硼酸锌、硼酸镁、硼酸钙、硼酸钠等微纳米硼酸盐作为抗磨减磨添加剂进行了一系列研究,发现纳米硼酸盐,尤其是碱土金属硼酸盐的摩擦学性能尤为突出,纳米硼酸镁、硼酸钡、硼酸钙具有很好的应用前景^[31~34]。其机理研究表明:纳米硼酸盐先是沉积在摩擦表面,接着在剪切应力和极压应力作用下,硼酸盐分解成 B_2O_3 ,然后 B_2O_3 与铁进一步发生摩擦化学反应生成 FeB 和 FeB_2 ,这种由沉积物和摩擦化学反应产物在摩擦表面所形成的修复膜,使得润滑油具有极佳的摩擦学性能^[35,36]。叶毅^[37]利用 CO_2 超临界干燥法制备了硼酸镧纳米颗粒,实验表明添加纳米粉体的润滑油表现出了优良的抗磨性,而且随着时间的推移,其磨斑直径还略有减小。分析认为这可能由于纳米粉体具有高的表面活性和低的熔点,使纳米硼酸镧不仅能沉积在表面凹处,还能在表面“闪现温度”作用下紧密地与基体结合,并在机械负荷作用下起到了一定的“修补”作用。另外,张泽抚、刘维民等人对纳米 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 LaPO_4 、 LaF_3 、 CeF_3 等稀土化合物的摩擦学性能进行了研究,发现纳米稀土化合物是优良的润滑油极压添加剂,具有良好的减摩抗磨性能及较高的承载能力^[38]。

1.5 层状硅酸盐矿物微粉

上世纪九十年代,从俄罗斯、乌克兰引进的一种层状硅酸盐矿物微粉自修复材料,该材料主要是将蛇纹石、软玉、次石墨和少量其他催化剂制备成1~20 微米的粉体,按万分之二至五的比例添加到润滑介质中使用^[39]。该材料引进国内以后,刘家浚、Y.S.Jin^[41]等人对矿物微粉自修复材料的自修复性能进行了研究,发现该材料添加到润滑油脂中,在摩擦副运动过程中,矿物微粉首先对摩擦表面进行研磨和超精加工,使摩擦表面受到清洗、活化、粗糙度显著下降。随着摩擦行程的延长,矿物粉体被再次粉碎达到纳米尺度,它们或者会扩散进入基体表面,引起晶体结构变化,或者会在基体表面上发生复杂的摩擦化学与摩擦物理反应,继而在高压和高温作用下转变成结构和性能与原基体完全不同的强化修复层。该修复层显微硬度比原始表面硬度提高了近2倍,表面粗糙度下降了2个数量级,摩擦副磨损尺寸得到明显修复^[40~42]。

由于层状硅酸盐自修复材料可在金属摩擦副表面形成一定厚度的高硬度改性修复层,且来源于天然矿石,作为金属磨损自修复材料具有很好的应用前景,近年来成为国内自修复领域研究的热点。杨育林^[43,44]、高玉周^[45~46]、田斌^[47]等人相继开展了该材料的开发研究,并提出了不同的自修复机理。作者近年来也对该类材料也进行了深入研究,发现蛇纹石层状硅酸盐粉体具有独特的亚稳态层状结构,其断裂面上存在的大量不饱和键使蛇纹石粉体具有很高的吸附特性,不仅可以吸附金属离子,还可以吸附阴离子(团)和有机物。尤其是在受热条件下发生脱除羟基反应,层状结构被破坏,比表面积急剧增大,极大地提高了其吸附金属离子的能力。蛇纹石粉体的亚稳态层状晶体结构特点为修复层的形成提供了先决条件,而摩擦过程中摩擦副表面微凸体间的相互挤压剪切作用及所产生的瞬间闪温,为修复层的形成提供了外在动力。正是由于上述条件的巧妙结合,使蛇纹石微纳米自修复材料可以在金属表面形成含有 Fe_3C 、 Fe_3O_4 及铁镁硅酸盐纳米晶的复合表面强化修复层,并可使摩擦副表面粗糙度大幅降低,显著改善摩擦副的润滑状态,降低装备的运行能耗。

1.6 磨损自补偿润滑修复添加剂

在磨损自补偿润滑油添加剂研究方面,莫易敏、赵源等从“选择性转移”及仿生摩擦学角度提

出了自己的理论设想:添加剂既能在摩擦过程的摩擦机械作用下形成摩擦物理-化学和摩擦电化学过程,又能与摩擦表面材料产生能量和物质交换,从而在摩擦表面上形成一定梯度的金属保护膜,以补偿所产生的磨损,形成磨损自补偿效应,使得非生物摩擦副也能象生物摩擦副那样,在摩擦过程中出现自补偿过程^[48,49]。

莫易敏等人已研制出适合铜/钢副的磨损自补偿添加剂 SW₄,发现配副钢件在某一行程内可实现负磨损,摩擦过程中机械作用的加强(即行程的增加)有利于磨损自补偿膜的形成^[50]。涂政文等基于磨损自补偿设想,研制了两种磨损自补偿添加剂 SRT₁ 和 SRT₂,通过对钢/钢和钢/铜摩擦副的实验,证明了其自补偿修复功能,并且发现了负磨损现象。他们认为由于这两种添加剂在摩擦过程中在摩擦表面生成酯类聚合膜,同时羧基又能与摩擦表面金属反应生成皂盐,而膜的形成既有添加剂的聚合和沉积在表面的过程,也有添加剂中某些元素与表面反应的过程^[51]。

2 微纳米减摩自修复材料的作用机理

本文所涉及的微纳米减摩自修复材料主要应用于机械设备的润滑系统,在摩擦过程中通过摩擦副表面、润滑介质及自修复材料之间的能量和物质交换,在摩擦表面形成特定的修复层,实现摩擦表面磨损损伤的动态自修复。事实上磨损与修复是摩擦润滑系统同时存在的一个动态转化过程,当摩擦副的磨损速率大于修复速率时表现为磨损状态,当摩擦副的磨损速率小于修复速率时表现为修复状态,当摩擦副的磨损速率等于修复速率时表现为零磨损状态。因此说微纳米减摩自修复材料在摩擦表面形成修复层是一种条件自修复,其本质是在特定的工况条件下,加速自修复物质向摩擦表面的转化,使修复量大于磨损量,产生补偿磨损的现象。由于自修复层的形成过程是一个极其复杂的动态演化过程,与摩擦副的材质、表面形貌、载荷、相对滑动速度、润滑形式、润滑介质,以及自修复材料的比表面积、扩散性、熔点、化学活性等因素密切相关,尽管近年来国内外对微纳米材料的磨损自修复机理进行了大量研究,但目前研究者们尚无统一的认识,文中所介绍的微纳米材料的自修复机理只是对现有研究成果的阐述,供广大科研工作者参考。

2.1 渗透和摩擦化学反应成膜机制

分散在润滑油中的微纳米颗粒,由于其高的比表面能,摩擦过程中容易吸附到摩擦表面。同时由于纳米颗粒具有极高的扩散和自扩散能力(比体相材料高十几个数量级),尤其在高负荷条件下,纳米颗粒中的一种或几种元素能够渗透到金属的表面或亚表面,与基体组分形成固溶体,或在摩擦表面发生摩擦化学反应,形成耐磨的化学反应膜。例如微纳米硼酸盐类自修复材料在摩擦过程中就具有渗硼效应,由于硼是一种缺电子元素,其空轨道能将摩擦金属中的d、f轨道电子或摩擦过程中金属外激电子俘获,使B渗透到金属摩擦副的表面和亚表面。表面层的硼与摩擦金属反应生成反应膜,亚表面层的硼则以元素形式存在,二者的共同作用使表面的化学反应膜强度变得更加牢固^[52]。此外稀土化合物也容易在摩擦副表面一定深度处形成渗透层,显著改善摩擦副的摩擦学性能。

2.2 沉积成膜作用机制

润滑油摩擦过程中微纳米粒子受多种因素影响会向摩擦副表面迁移,一是因摩擦产生的微区高温会引起强度高于体相的分子涨落,增强的分子涨落有利于不定向迁移,不定向迁移增加了纳米粒子向摩擦副表面迁移的机会;二是因摩擦副产生外逸电子等使摩擦副表面的界面电场强化,强化的界面电场会产生强化的磁场,表面微弱电磁场的存在,对表面吸附有强极性小分子的纳米粒子、特别是磁性纳米粒子而言,无疑会增加其在摩擦副表面富集的机会;三是处于摩擦副近表面的纳米粒子使表面含纳米粒子的润滑油膜粘度增大,载荷大时油膜会成为粘度很大的半固体膜,这种润滑油膜或半固体膜因粘度大,从而大大减少了它与体相介质发生物质交换的可能性,在这种情况下润滑油膜中的纳米粒子在反复摩擦下,锚固于其表面的分散剂和少量极性小分子会产生脱附,从而加速了纳米粒子的集聚,并进而沉积在摩擦副表面的机会。该作用机制所形成的表面膜通常具有较低的剪切强度,并将摩擦副间的磨损变为保护膜内磨损,从而起到较好的抗磨减摩作用^[2]。

2.3 熔融或微冶金效应成膜机制

某些微纳米金属、微纳米氧化物颗粒由于相变温度低,在摩擦表面微接触区的直接接触导致摩擦

副局部过热以及摩擦剪切力、局部高温和高压的作用下,纳米颗粒在摩擦表面熔融铺展,形成了一层保护膜。特别是在摩擦过程中微凸体之间的瞬间闪温使纳米颗粒与金属磨粒参与了局部微冶金反应,互相熔合重组并焊接在磨损表面,填补表面的凹处,同时与表面共晶微粒组成一层保护膜。该保护膜或具有较低的剪切强度,起到减摩作用;或在高温下熔化,起到润滑自修复作用^[53,54]。

2.4 载体及物理化学作用成膜机制

该观点认为,对于表面修饰的纳米颗粒,因为选择的表面修饰剂(如羧酸、DDP和磷氮有机物等)本身就具有良好的摩擦学性能,而纳米颗粒表面能大、活性高,在摩擦过程中,表面修饰的纳米颗粒在向已被高度活化的摩擦副表面移动时,同时具有良好摩擦性能的有机修饰剂也被转移到摩擦副表面,在此过程中纳米颗粒充当了转移有机载体的作用。表面修饰的纳米颗粒在转移吸附到摩擦副表面后,形成一层具有协同效应的有机/无机复合润滑膜,起到改善摩擦磨损作用。当载荷增大到一定程度时,在微区高温作用下,表面修饰剂与纳米颗粒之间的作用完全遭到破坏,裸露的纳米颗粒可直接与金属发生物理化学作用,生成一层能承受更大载荷的化学反应膜,实现苛刻条件下的润滑^[10]。

2.5 摩擦系统自修复机制

摩擦副运行的过程中,在润滑油膜厚度一定条件下,摩擦副的表面粗糙度决定了其润滑状态,直接影响到摩擦副的摩擦磨损性能。某些硅酸盐自修复材料在使用过程中,通过表面的机械抛光等作用改善摩擦副表面形貌,降低表面粗糙度,同时该类微纳米自修复材料还能够与摩擦副产生机械物理作用和物理化学作用,从而在摩擦副纳米级或微米级厚度层内渗入或诱发生成新元素或新物质,使金属表面的微组织、微结构得到改善,从而改善金属的强度、硬度、塑性等,实现摩擦副表面的形貌优化与在线强化,提高摩擦副的承载能力和抗磨性能。通过摩擦条件的优化达到最佳的摩擦磨损状态,最终表现为整个摩擦副甚至是摩擦系统摩擦磨损性能的恢复,而不仅仅是摩擦副表面磨损的修复,此类自修复也可以称之为“摩擦系统自修复”^[55]。

3 微纳米减摩自修复技术发展中的关键问题

尽管近年来微纳米材料的制备、表面改性、摩擦学性能及自修复机理研究方面取得了显著的进步,但微纳米减摩自修复材料及技术研究仍处于初始阶段,大多集中在实验室条件下的试验研究,大规模的工程应用还有诸多技术问题有待解决。

3.1 建立准确的自修复评价方法及评价指标

目前对微纳米减摩自修复材料的评价还是沿用传统的润滑油添加剂的评价试验方法,但是现有润滑油添加剂的摩擦学性能评价方法都属于加速试验,试验条件过于苛刻,严重脱离机械设备的实际润滑工况。例如国标四球摩擦磨损试验中球与球之间的接触应力往往超过5 000 MPa,而装备在油润滑条件下,除齿轮类摩擦副的接触应力可达到数百MPa,大多摩擦副之间的接触应力通常小于10 MPa。微纳米自修复材的修复能力取决于修复速率与磨损速率的动态平衡,有其适用范围,过于苛刻的载荷、滑动速度等工况条件下,修复速率总是小于磨损速率,很难真实评价自修复材料的修复效果。因此在自修复效果评价方法上应结合装备的实际润滑工况设计试验评价方法,制定出有针对性的合适的工艺规范和评价方案,以获得真实有效的评价方法。另外由于修复层的厚度往往只有几个微米甚至是纳米级,今后在超薄修复层原位分析表征手段及动态监测方法上还有待于发展提高。

3.2 合理解决微纳米颗粒在油性介质中的分散与稳定难题

微纳米材料本身具有的比表面积大、化学活性高、高扩散性、易吸附等特点,是其实现自修复功能的前提条件,但也导致微纳米材料在润滑介质中分散稳定性较差,容易团聚沉淀而失去其减摩自修复功能,甚至还会引起严重的磨粒磨损,同时还可能加速润滑介质使用过程中抗氧化性能的降低,造成润滑介质使用寿命的缩短。目前解决微纳米材料的分散稳定性,多是采用有机表面修饰剂,降低微纳米材料的表面能,减少其吸附团聚倾向,但也可能会限制其自修复功能的发挥,因此提高微纳米材料的分散稳定性与发挥其自修复功能往往是相互矛盾的。虽然研究人员在这方面开展了大量的工作,但还没形成公认的理论。微纳米材料在润滑介质中的分散状态及分散稳定性是由颗粒、分散剂和分散介质等组分间的相互作用共同决定的,如何提高微

纳米材料的分散稳定性,并充分发挥其减摩自修复功能将是该领域研究中所需考虑的关键问题。作者认为在现有技术条件限制之下,微纳米减摩自修复材料的应用可以突破传统润滑油添加剂研究的观点,在使用工艺方法上取得突破,不防在一定程度上以牺牲其分散稳定性或缩短润滑油使用寿命为代价,充分发挥其自修复功能,在装备使用的特定阶段实现磨损损伤的动态自修复。

3.3 根据设备的润滑工况选择合适的自修复材料及使用工艺

微纳米自修复材料只有在条件适宜时才能生成修复层,而且多是在边界润滑状态或混合润滑状态才能提供自修复层生成所需要的温度和能量条件,更好的发挥其减摩自修复功能。近年来部分微纳米减摩自修复材料在轿车发动机中推广应用时,出现自修复效果时有时无的现象,一个主要原因就是没有考虑车辆的润滑工况条件。因为随着现代汽车工业技术的发展,发动机零部件的加工精度越来越高,润滑状态不断改善,大部分零件处于弹性流体润滑状态,自修复材料在此时很难起到显著的效果。另一方面由于发动机润滑油在清静分散性、抗氧化性、抗腐蚀性及所含固体颗粒物粒径等方面有着严格的限制,现阶段微纳米自修复材料在发动机润滑油中的应用还有诸多技术问题有待突破,因此应当慎用。但大多齿轮油、润滑脂等工业用油脂的使用要求一般不高,微纳米自修复材料在部分工业设备上的推广应用有可能率先取得突破。

微纳米减摩自修复材料研究的最终目标是要延长机械设备使用寿命,降低工作能耗,实现运行中的不解体修复,不考虑设备的实际工况条件,单纯为寻求自修复效果而研究是没有现实意义的。所以今后在该领域的研究,应根据设备的实际工况条件,充分考虑微纳米材料的作用机理、分散介质、摩擦副材质、表面形貌、润滑机理等多种因素对减摩修复效果的影响,制定合理的使用工艺。

3.4 深入开展复合自修复材料研究,进一步提高自修复效果

试验证明,不同的微纳米材料在不同的润滑环境中呈现出不同的自修复机制和不同的自修复效果,即便是同一微纳米自修复材料在不同工况条件下的自修复机制与效果也是不同的。从理论上讲选

择数种微纳米材料组成复合减摩自修复材料以形成不同类型的自修复,应具有较好的自修复作用。例如利用微纳米硅酸盐粉体材料自身的吸附特性,制备微纳米硅酸盐/金属、硅酸盐/金属氧化物、硅酸盐/稀土化合物等复合自修复材料,在特殊的工况条件下,使金属摩擦副在摩擦过程中通过自组织、自适应和自修复,形成一定厚度的修复层,最终可能实现零件磨损尺寸的不解体修复。

4 结 语

微纳米减摩自修复技术能够在不停机、不解体状况下,利用分散于润滑介质中的微纳米颗粒的独特作用,通过摩擦机械化学的方法在磨损表面原位生成一层具有良好润滑作用的减摩自修复层,实现摩擦副表面的在线强化或原位动态自修复。该技术突破了摩擦学的某些传统规律,例如磨损与行程成正比,磨损与载荷成正比,磨损随润滑油粘度减小而增大等规律,给传统摩擦学研究和维修技术研究带来了全新的理念,同时由于微纳米自修复材料自身的复杂性及应用过程中的复杂性,也对该领域的技术研究提出了新的挑战。总之微纳米减摩自修复技术不仅可以达到预防和减免故障,实现装备的高效、高可靠性、长寿命的要求,还能够减少摩擦磨损造成的能源、材料浪费。随着各种机械设备的不断发展,人类对节能环保要求的不断提高,微纳米减摩自修复技术的发展将会显示出越来越重要的地位。

参考文献:

- [1] 张嗣伟. 我国摩擦学工业应用的节约潜力巨大——谈我国摩擦学工业应用现状的调查 [J]. 中国表面工程, 2008,21(2): 50-52.
- [2] 徐滨士. 纳米表面工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 曹学军. 美国国家纳米技术计划 [J]. 国外科技动态, 2000(6): 18-191.
- [4] Materials Research to Meet 21st Century Defense Needs. National Research Council's Report, The Department of Defense (DOD), 2003.
- [5] 夏延秋, 丁津源, 马先贵, 等. 纳米级金属粉改善润滑油的摩擦磨损性能试验研究. 润滑油, 1998,13(6): 37-40.
- [6] Teterin G A. Activation of oil-insoluble friction-

- reducing additives [J]. Khim. Tekhnol. Topl. Masel, 1991,3: 17-19 (In Russian).
- [7] Wang X L, Xu B S, Xu Y, et al. Preparation of nano-copper as lubricating oil additive [J]. Journal of central south university of technology, 2005, 12(S2): 203-206.
- [8] Yu H L, Xu B S, Xu Y, et al. Design for in-situ repair of wear-out-failure parts by environment-friendly nanocopper additive [J]. Journal of central south university of technology, 2005,12(S2): 215-220.
- [9] 张继辉, 陈国需, 杨汉民, 等. 纳米锌粉自修复性能的研究 [J]. 合成润滑材料, 2004,31(1): 1-3.
- [10] 欧忠文. 基于原位合成方法的超分散稳定纳米组元的制备及其摩擦学特性 [D]. 重庆: 重庆大学博士学位论文, 2003.
- [11] Ma G G. Development of a type of energy-saving antifriction additive and its usefulness [J]. Lubrication oil, 1994, 4: 42-44(In Chinese).
- [12] Gupta B K, Bhushan B. Fullerene particle as an additive to liquid lubricants and greases for low friction and wear [J]. Lubr. Eng., 1994, 50(7): 524-528.
- [13] 阎逢元, 薛群基. C60/C70 作为润滑油添加剂的摩擦学行为 [J]. 摩擦学学报, 1993,13(1): 59-63.
- [14] 张治军. 表面修饰纳米微粒的化学制备及摩擦学行为的研究 [D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所博士学位论文, 1996: 1-70.
- [15] Zhang Z J, Xue Q J, Zhang J. Synthesis, structure and lubricating properties of dialkyldithiophosphate-modified Mo-S compound nanoclusters [J]. Wear, 1997,209: 8-12.
- [16] Liu W M, Chen S. An investigation of the tribological behaviour of surface-modified ZnS nanoparticles in liquid paraffin [J]. Wear, 2000,238:120-124.
- [17] Chen S, Liu W M, Yu L G. Preparation of DDP-coated PbS nanoparticles and investigation of the antiwear ability of the prepared nanoparticles as additive in liquid paraffin [J]. Wear, 1998,218: 153-158.
- [18] 罗湘燕, 唐振杰, 汪定华, 等. 原位合成的纳米 MoS₂ 微粒/聚酯聚合物改善航空润滑油抗磨性能的研究 [J]. 润滑与密封, 2003,(5): 57-58.
- [19] 徐建生, 钟康年, 常跃, 等. 纳米润滑剂的制备及特性研究 [J]. 润滑与密封, 2002,(4): 14-16.
- [20] 程鹏, 李华锋, 赵立涛, 等. 表面修饰纳米 TiO₂ 的自修复性能研究 [J]. 材料导报, 2004,18(8): 291-294.
- [21] Sun R, Ling M J, Gao Y J. Study on the cutting properties of water-based emulsified liquid containing OA /TiO₂ nanoparticles and tea saponins [J]. Tribology, 2002,22(4): 254.
- [22] 胡泽善, 陈志莉, 王立光. 润滑油纳米 SnO₂ 抗磨减摩添加剂的制备与摩擦学性能研究 [J]. 合成润滑材料, 2000(3): 15-20.
- [23] 董凌, 陈国需, 李华峰, 等. SiO₂/CuO 复合纳米粒子添加剂的摩擦学和自修复性能研究 [J]. 润滑油, 2005,20(5): 50-54.
- [24] 董凌, 陈国需, 方建华, 等. SiO₂/MgO 复合纳米添加剂的摩擦学和磨损修复性能研究 [J]. 润滑与密封, 2005(5): 26-28.
- [25] 董凌, 陈国需, 李华峰, 等. SiO₂/SnO₂ 复合纳米微粒添加剂的摩擦学性能及其对磨损表面的修复作用研究 [J]. 摩擦学学报, 2004,24(6): 517-521.
- [26] 苏登成, 郑少华, 王平, 等. 超声机械法制备一种抗磨润滑添加剂的自修复效应 [J]. 润滑与密封, 2006(8): 127-129.
- [27] 陈爽. 表面修饰纳米微粒的制备、结构表征及摩擦学性能研究 [D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所博士学位论文, 2000: 1-150.
- [28] 周静芳. 油性纳米微粒的制备及作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究 [D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所博士学位论文, 2000.
- [29] 陈爽, 刘维民, 欧忠文, 等. 油酸表面修饰 PbO 纳米微粒作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2001,21(5): 344-347.
- [30] 乌学东, 王大璞, 张信刚, 等. 表面修饰纳米粒子的摩擦学性能 [J]. 上海交通大学学报, 1999,33(2): 224-227.
- [31] 胡泽善. 纳米粒子及烷氧基硼酸盐润滑油抗磨减摩添加剂的研究 [D]. 重庆: 解放军后勤工程学院博士后工作报告, 1998: 1-100.
- [32] 胡泽善, 欧忠文, 陈国需, 等. 油性硼酸钠的制备及其抗磨减摩性能 [J]. 摩擦学学报, 2001,21(4): 279-282.
- [33] 胡泽善, 王立光, 陈国需, 等. 十二烷基硼酸锌的合成及其抗磨减摩性能研究. 摩擦学学报, 2000,20(2): 150-152.

- [34] 胡泽善, 王立光, 黄令, 等. 纳米硼酸铜颗粒的制备及其用作润滑油添加剂的摩擦学性能 [J]. 摩擦学报, 2000,2(4): 292-295.
- [35] Dong J X, Hu Z S. Study on antiwear and friction-reducing properties of the lubricant additive, nanometer zinc borate [J]. Tribology Int, 1998,31(5): 219-223.
- [36] Hu Z S, Dong J X. Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer titanium borate [J]. Wear, 1998,216: 87-91.
- [37] 叶毅, 董俊修, 陈波水, 等. 纳米硼酸铜对润滑油抗磨性能影响的研究 [J]. 润滑与密封, 2000(2): 22-24.
- [38] 张泽抚. 稀土化合物作为润滑油脂添加剂的摩擦学性能研究 [J]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所博士论文, 1998: 1-88.
- [39] 尼基丁·伊戈尔·符拉基米洛维奇. 机械零件摩擦和接触表面之选择补偿磨损保护层生成方法的发明 [P]. RU2135638, 1998.
- [40] 刘家浚, 郭凤炜. 一种摩擦表面自修复技术的应用效果及分析 [J]. 中国表面工程, 2004,3: 42-45.
- [41] Jin Y S, Li S H, et al. Application of insitu mechamichemical auto-reconditioning principle to worn surfaces of metals. New Tribological Frontiers and Future Trends. Beijing, 2002.
- [42] 张正业, 杨鹤, 李生华, 等. 金属磨损自修复剂在 DF 型铁路机车柴油机上的应用研究 [J]. 润滑与密封, 2004,7(4): 75-80.
- [43] 杨育林, 闻艳红, 张瑞军, 等. 磨损时间对金属磨损自修复的影响及机理分析 [J]. 机械工程学报, 2008,10: 172-176.
- [44] 齐效文, 杨育林, 薛飞. 接触应力和相对滑动速度对金属表面自修复膜生成的影响及机制 [J]. 润滑与密封, 2007(7): 20-25.
- [45] 陈文刚, 高玉周, 张会臣, 等. 蛇纹石粉体作为自修复添加剂的抗磨损机理[J]. 摩擦学学报, 2008,28(5): 463-468.
- [46] 高玉周. 蛇纹石热处理产物的特性及其金属磨损表面自修复机理分析 [J]. 功能材料, 2004,35 增刊: 3264-3267
- [47] 田斌, 王成彪, 岳文, 等. 陶瓷润滑油添加剂对镀铬缸套磨损自修复特性的影响 [J]. 摩擦学学报, 2006,26(6): 574-579.
- [48] 莫易敏, 邹岚, 赵源. 磨损自补偿的载荷效应研究 [J]. 机械科学与技术, 1990,17(6): 1014-1016.
- [49] 莫易敏, 邹岚, 赵源, 等. 摩擦行程对磨损自补偿性的效应 [J]. 材料保护, 1997,30(2): 14-16.
- [50] 莫易敏, 邹岚, 赵源, 等. 磨损自补偿理论设想 [J]. 中国机械工程, 1998,9(2): 40-42.
- [51] 涂政文. 磨损自补偿修复润滑添加剂及其机理研究 [D]. 武汉: 武汉材料保护研究所博士论文, 2002.
- [52] 乔玉林. 纳米微粒的润滑和自修复技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [53] 周静芳, 张治军, 王晓波, 等. 油溶性铜纳米微粒作为液体石蜡添加剂的摩擦学性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2004,20(2): 124-126.
- [54] 邱孙青, 董俊修, 陈国需. 分散介质对铜纳米粒子润滑油添加剂摩擦学性能的影响 [J]. 润滑与密封, 1999,133(3): 14-16.
- [55] 刘谦, 徐滨士, 许一, 等. 摩擦磨损自修复润滑油添加剂研究进展 [J]. 润滑与密封, 2006(2): 150-154.
-
- 作者地址: 北京丰台杜家坎 21 号 100072
装备再制造技术国防科技重点实验室
Tel: (010) 66717144
E-mail: xuyi0226@vip.sina.com
- *****
- 本刊讯•
- ### 《中国表面工程》期刊精神文明建设准则
- 1、期刊各岗位人员认真学习和贯彻新闻出版总署、中国科协、中国机械工程学会有关办刊的各项规定, 并以科学发展观为指导谋划期刊的发展。
 - 2、做到五不。不出政治性差错、不一号多刊、不转让版权、未经批准不出版增刊、不徇情用稿。
 - 3、收到稿件后运用 CNKI 中国知网提供的“科技期刊学术不端文献检测系统”进行防伪、打假甄别, 审查过后转专家评审。专家评审采用盲评方式。
 - 4、与《中国表面工程》编辑部签订论文著作权转让书的稿件方可刊出。
 - 5、发扬编辑部“遵纪守法, 规范办刊; 严肃细编, 优质办刊; 艰苦奋斗, 勤俭办刊; 团结互助, 和谐办刊”的光荣传统。
- 以上准则欢迎广大读者监督并为我刊提出宝贵建议。
- 举报电话: 010-66718475