

液晶润滑添加剂的减摩作用机理研究*

卢颂峰 郑 杰 王良御 温诗铸

(清华大学摩擦学国家重点实验室 北京 100084)

摘 要 液晶润滑添加剂具有优良的减摩性能,但在已有的文献报道中涉及其减摩机理的研究内容却还很少.因此,利用向列型液晶材料己氧基苯甲酸和正辛基苯甲酸作为 HU-20 汽轮机油的添加剂,在给定的压力、速度和温度条件下于 Falex 试验机上进行了液晶的减摩性能试验研究,并且用 X 射线衍射、俄歇电子能谱和扫描电子显微镜等技术,对溶解于矿物油中的液晶结构、磨损表层的元素组成及其表面形貌作了观察、分析与研究,在此基础上又对液晶的减摩作用机理进行了分析与探讨.结果表明,溶解于油中的液晶是以晶体微粒形式弥散于油中;在摩擦过程中,液晶分子以其极性基团羧基—COOH 在摩擦副表面定向排列吸附形成减摩保护层,氧化反应层的形成和表层氧化铁的组成变化对液晶的减摩作用都有重要影响;液晶微粒填充摩擦副表面细小凹坑使表面变得光滑平整易于滑动,这也是其具有良好减摩性能的重要原因.

关键词 液晶, 润滑, 添加剂, 减摩机理

1 前言

液晶具有优良的润滑特性,将其作为添加剂加入到矿物油中可以起明显的减摩作用^[1].例如,在液体石蜡或普通润滑油中加入 0.5%(wt,下同)—1.5%的液晶材料,通常都能够获得不同程度的减摩效果^[2-6].但是,在以往的研究工作中涉及液晶减摩机理的内容却还相当少见.因此,本文通过 X 射线衍射、俄歇电子能谱和扫描电子显微镜等,对向列型液晶溶解于矿物油中的结构、磨损表层的元素组成及其表面形貌进行了观察分析与研究,以考察液晶润滑添加剂的减摩作用机理.

2 试验部分

液晶的减摩性能试验在一定的压力、速度和温度条件下于 Falex 试验机上进行,试验使用的摩擦副为销-盘式.其中,销试件的直径为 4.78 mm,材料为调质处理的 45# 钢,硬度为 HB 220—230,表面粗糙度 R_a 在 2.5—3.2 μm 之间;盘试件的直径为 31.70 mm,材料为高频淬火的 45# 钢,硬度为 HV 600—660,表面粗糙度 R_a 在 1.0—1.6 μm 之间.所用向列型液晶材料为己氧基苯甲酸(LC1)和正辛基苯甲酸(LC2).

为了测定溶解于润滑油中的液晶结构,采用 X 射线衍射(XRD)对具有减摩作用且结构与 LC1 及 LC2 相似的向列型纯液晶材料己基苯甲酸(LC3),以及纯 HU-20 汽轮机油(以下简称 HU-20 油)、分别含有 14%和 5%LC3 的 HU-20 油进行衍射试验,以作比较分析.

* 国家自然科学基金资助项目

1995-01-18 收到初稿,1995-06-10 收到修改稿

本文通讯联系人卢颂峰

采用俄歇电子能谱(AES)和扫描电子显微镜(SEM)对摩擦磨损试验后的销试件表层元素组成和表面形貌进行观察与分析.

3 试验结果与讨论

3.1 液晶的减摩性能

图1示出的是在3种润滑条件下摩擦系数分别随压力 P 、速度 V 和温度 T 变化的关系曲线.可以看出,尽管试验条件不同,然而图1(a)~(c)显示的都是以含液晶添加剂的油

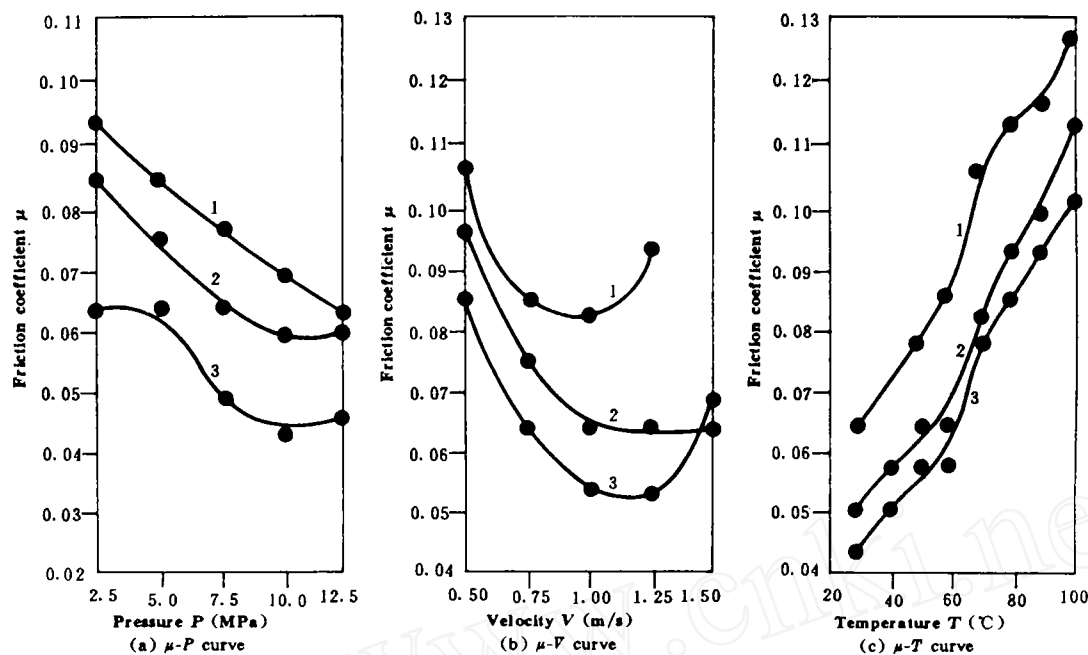


Fig. 1 Effects of pressure, velocity and temperature on friction coefficient

under lubricating conditions

(a) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 0.75\text{ m/s}$; (b) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5.0\text{ MPa}$; (c) $V = 1.00\text{ m/s}$, $P = 7.5\text{ MPa}$.

1. Turbine oil HU-20, 2. Turbine oil HU-20+1.0% LC2, 3. Turbine oil HU-20+0.5% LC1.

图1 不同润滑条件下摩擦系数分别随着压力、速度和温度变化的关系曲线

(a) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 0.75\text{ m/s}$; (b) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5.0\text{ MPa}$; (c) $V = 1.00\text{ m/s}$, $P = 7.5\text{ MPa}$.

1. 用 HU-20 汽轮机油润滑, 2. 用 HU-20 汽轮机油+1.0% LC2 润滑, 3. 用 HU-20 汽轮机油+0.5% LC1 润滑.

润滑时的摩擦性能较好,而且都是以 HU-20 油+0.5% LC1 润滑时的摩擦系数最低;液晶的减摩效果除与其种类有关外,还明显地与工作参数 P 、 V 、 T 有关.研究表明,液晶的减摩效果也随着摩擦副的接触形式不同而变化,面接触时的效果比点接触和线接触时的都好.

3.2 XRD 分析结果

液晶 LC3、HU-20 油、HU-20 油+14% LC3 和 HU-20 油+5% LC3 的 XRD 分析结果分别如图 2(a)~(d)所示.可以看出,在纯液晶 LC3 的衍射谱上有一系列的较强衍射峰,而纯 HU-20 油的衍射谱只显示有一个漫散的包络峰,这说明 HU-20 油是不具备有序结构的非晶物质.图 2(c)和(d)所示表明,分别添加有 14%和 5%LC3 的 HU-20 油的衍射谱上也

出现了很多衍射峰,而且各峰的位置都与图 2(a)所示纯液晶 LC3 衍射峰的相同,只是峰强度随着液晶含量的减小而明显减弱,整个谱图形似纯液晶和纯 HU-20 油的衍射谱图的叠加。由此可以断定,溶解于 HU-20 油中的液晶未与油分子发生化学反应,没有生成新的有序结构或发生相变,而是以微小晶体形式弥散于油中。这种液晶在未溶解之前为白色片状或丝状晶体结构,容易沿某一方向滑移,弥散于油中以后的微晶在显微镜下观察仍然保持着这一特性。此外,这种液晶分子还具有比较强的化学活性,能够吸附于金属表面形成减摩保护层。

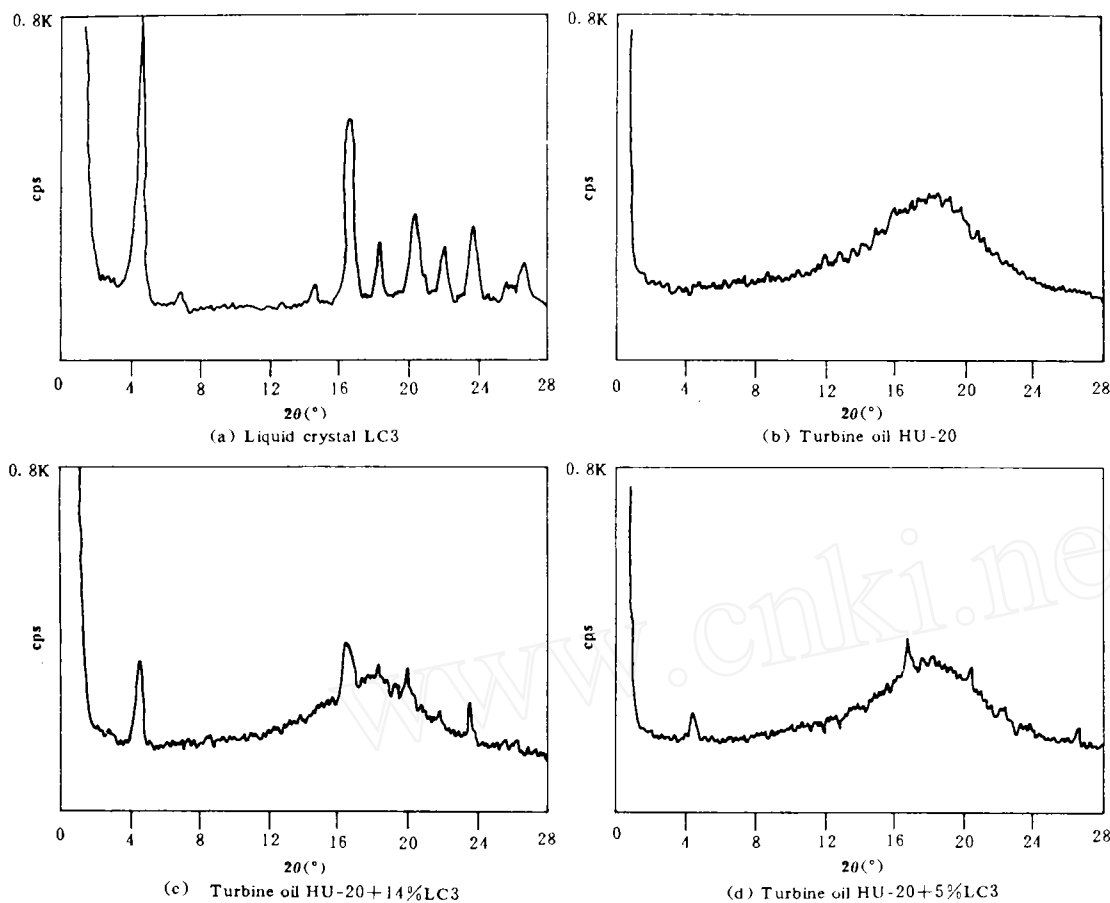


Fig. 2 XRD analysis results of liquid crystal LC3, turbine oil HU-20 and its matching specimens

图 2 液晶 LC3 和 HU-20 汽轮机油及其混合试样的 XRD 分析结果

3.3 AES 和 SEM 试验结果

摩擦磨损试验 1 小时后销试件表层元素深度分布的 AES 分析结果见图 3, 俄歇电子溅射速度为 $0.04 \mu\text{m}/\text{min}$ 。可以看出, 3 种情况下销试件的表层组成元素都是铁、碳、氧, 含量均随溅射时间的不同而变化。图 3 所示表明, 3 种情况下试件表面的含氧量都比较高, 这是表面氧化反应膜生成的结果; 随着深度的增加, 元素铁和氧的含量都发生了一定程度的变化, 而碳含量的变化较小; 磨损 1 小时后的两个试件表层的含氧量都有增加, 并以纯 150SN 油润滑下的增加幅度较大, 可见此时的试件表面氧化程度和氧化深度都比含液晶添

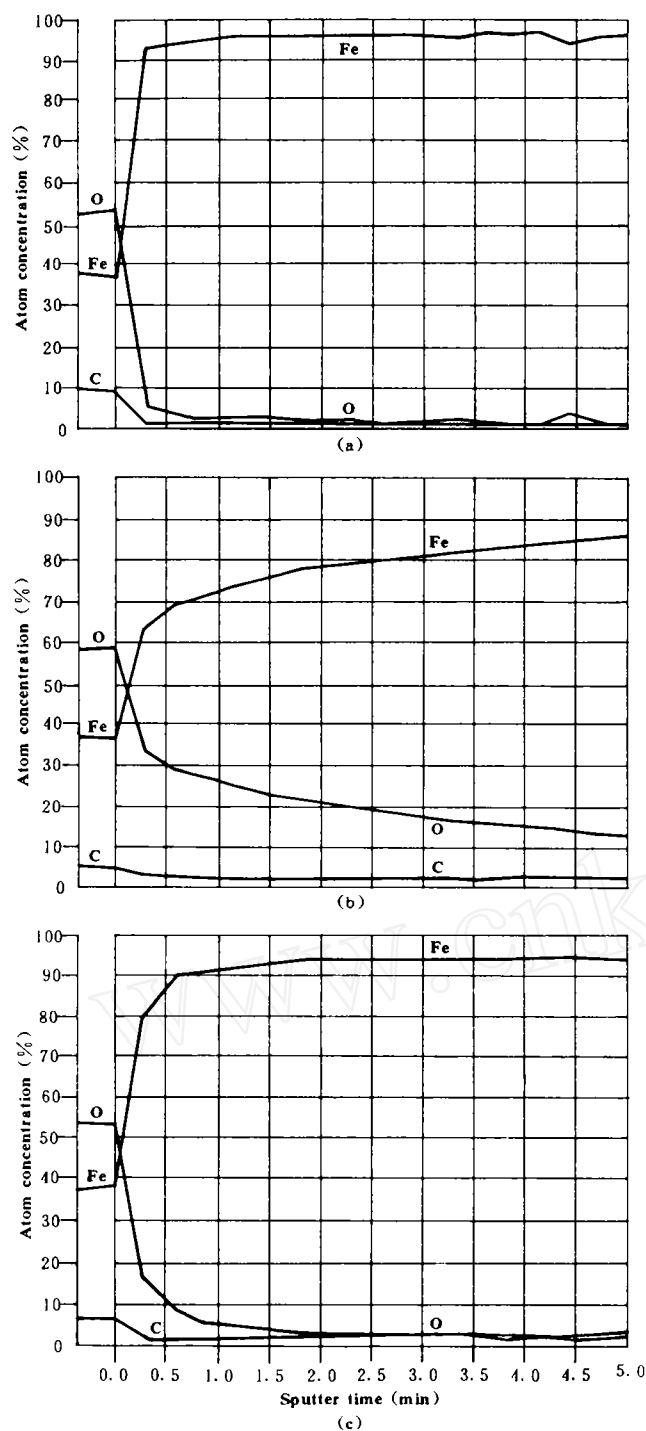


Fig. 3 AES depth profile of pin specimen surface layer elements (The sputter velocity is $0.04 \mu\text{m}/\text{min}$)

(a) Unworn specimen, (b) Worn specimen after one hour under base oil 150SN lubricating, (c) Worn specimen after one hour under base oil 150SN+2.5% LC2 lubricating.

图 3 销试件表层元素深度分布的 AES 分析结果(溅射速度为 $0.04 \mu\text{m}/\text{min}$)

(a) 未经磨损的试件, (b) 在 150SN 润滑下磨损 1 小时的试件, (c) 在 150SN+2.5% LC2 润滑下磨损 1 小时的试件.

添加剂的150SN油润滑时的高。铁氧化物在深度方向通常是靠近外表面含 Fe_2O_3 比较多,随着深度的增加 Fe_3O_4 和 FeO 的含量逐渐增大。可以认为,由于含液晶的150SN油润滑时磨损试件表层的含氧量较低, Fe_2O_3 的含量较少, Fe_3O_4 和 FeO 的含量较多,后两种氧化铁的摩擦系数都比较低,如 Fe_2O_3 的摩擦系数就比 Fe_3O_4 的高2—3倍^[7],因而表层铁氧化物的上述变化有利于降低混合润滑状态下的摩擦系数。由图4所示销试件磨损表面形貌可以看出,纯HU-20油润滑时,试件表面的磨痕较深,而在HU-20油+1%LC2润滑时,试件表面的磨痕很浅且较平滑。从放大2000倍的形貌图上可见,两种润滑条件下的试件表面都有一层疏松的絮状组织,成分是铁氧化物。其中,纯HU-20油润滑下的絮状组织比较粗大,含添加剂时的比较细小均匀,这是液晶微粒填充表面凹坑并形成减摩保护层的结果。

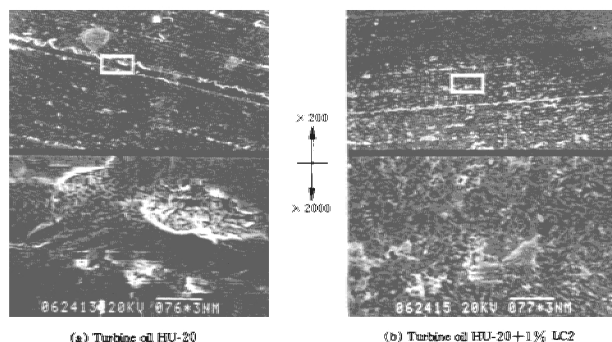


Fig. 4 SEM photographs of the worn surface of pin specimens under two lubricating conditions

图4 两种润滑条件下销试件磨损表面形貌的SEM照片

4 液晶的减摩机理分析

溶解于矿物油中的液晶是以固态晶体微粒弥散于油中,微粒填充摩擦副表面的细小凹坑,使表面变得比较光滑平整易于滑动。摩擦过程中,固态液晶可能发生相变形成液晶态的有序流体而有益于对摩擦表面相对滑动。液晶分子是长链型结构,一端含有化学活性较强的极性基团羧基 $-\text{COOH}$,可通过分子间的吸引力牢固地吸附在金属表面形成分层定向排列的分子栅,即吸附膜。这种膜能防止两摩擦表面直接接触而起减摩和保护作用。SEM分析表明,用含液晶的油润滑时的表面磨痕比用纯油润滑时的细且较平滑,这体现了吸附膜的减摩和保护作用。AES分析发现,在有或无液晶添加剂的油润滑下,摩擦副表面均有氧化层形成,这可增强吸附膜的吸附能力而使承载能力提高。加有液晶的油润滑时的试件磨损表层含氧量比不加添加剂的纯油润滑时的低, Fe_2O_3 的含量也相对较低,而摩擦系数比较低的 Fe_3O_4 和 FeO 的含量都比较高,这有利于降低边界润滑和混合润滑状态下的摩擦系数。由此可见,液晶的减摩作用主要取决于它的分子在摩擦副接触表面定向吸附形成的减摩保护层,以及试件表面氧化反应层的形成和铁氧化物的组成。此外,液晶微粒对摩擦副表面细小凹坑的填充而使表面变得平滑且易于滑动,也是液晶具有减摩作用的重要原因。

5 结论

- a. 溶解于润滑油中的液晶是以晶体微粒的形式存在, 微晶填充摩擦副接触表面的细小凹坑可使表面变得平滑易于滑动, 而且液晶分子的化学活性较强, 能以其所含极性基团羧基—COOH 在金属表面定向排列吸附形成减摩保护层.
- b. 金属表面氧化反应层的形成和铁氧化物的组成对液晶的减摩作用都有重要影响.

参 考 文 献

- [1] Грибайло А. П. Влияние жидких кристаллов на смазочные свойства минеральных масел. Химия и Технология Топлив и Масел, 1985, 3: 24—25.
- [2] 翟骥, 卢颂峰, 王良御, 等. 液晶添加剂的润滑性能研究. 润滑与密封, 1989, (5): 9—15.
- [3] 汤晓瑛, 卢颂峰, 于效光, 等. 第五届全国摩擦学学术会议论文集(下册), 武汉, 1992. 80—87.
- [4] 卢颂峰, 于效光, 汤晓瑛, 等. 液晶添加剂对润滑油防爬行性能影响研究. 润滑与密封, 1993, (2): 19—23.
- [5] 于效光, 卢颂峰, 汤晓瑛, 等. 液晶润滑添加剂对改善机床导轨爬行运动的研究. 机床, 1993, (7): 24—27.
- [6] 卢颂峰, 郑杰, 于效光, 等. 液晶润滑添加剂的抗磨性能研究. 润滑与密封, 1995, (1): 25—28.
- [7] 石油化工科学研究院. 化学在润滑中的作用. 润滑与密封, 1981, (2): 58—69.

Research on the Antifriction Mechanism of Liquid Crystal Additives

Lu Songfeng Zheng Jie Wang Liangyu Wen Shizhu

(National Tribology Laboratory Tsinghua University Beijing 100084 China)

Abstract Liquid crystal additives (LCA) have good antifriction property. But in previous reports, the contents which involved the research on the antifriction mechanism of LCA is very little. Here an experiment has been taken on a Falex tester under the given conditions of pressure, velocity and temperature to study the antifriction property of LCA. In the experiment, some nematic phase liquid crystal, for example, 4-hexoxy benzoic acid and *n*-4-octyl benzoic acid have been selected as the additives to the HU-20 turbine oil, and the structure of liquid crystal dissolved in mineral oil and the morphology and element composition of wearing surface have been observed with the aid of X-ray diffraction, Auger electron spectroscopy and scanning electron microscopy. On the basis of what has already been achieved, the antifriction mechanism of LCA has been further analyzed. The results show that the LCA is dispersed in the oil in the form of fine crystal grains. During the rubbing process, the molecules of liquid crystal are adsorbed and arranged directionally on the surfaces of friction pair through their polar group — carboxy (—COOH), and form an antifrictional protectine layer. The formation of oxide film and the composition change of the ferrous oxide in surface layers significantly influence the antifriction effect of LCA. The LCA grains can fill in the micro concavities on the surfaces of friction pair, making them smoother and sliding easier. This is another important reason of the antifriction effect of LCA.

Key words Liquid crystal, lubrication, additives, antifriction mechanism