

# 含纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 锂基润滑脂摩擦学与流变学性能研究

吴玄弦, 易思利, 杨宇, 侯琳熙\*

(福州大学 石油化工学院, 福建 福州 350116)

**摘要:** 利用具有不同形貌和孔道结构的纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 作为添加剂, 制备了含纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 的锂基润滑脂, 采用 Anton-paar NHT3 纳米压痕测试仪和 Anton-paar MCR302 旋转流变仪考察了纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 形貌、孔道结构以及质量分数对锂基润滑脂摩擦学性能和流变学性能的影响。结果表明: 球状的纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 添加剂能更有效降低锂基润滑脂的摩擦系数, 增强锂基润滑脂的骨架稳定性, 改善锂基润滑脂触变性, 提高润滑脂的抗剪切能力以及热稳定性能。在中低剪切速率下对流变试验数据进行拟合, 提出了基于纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 添加剂温度和质量分数参数的润滑脂改进型流变模型。

**关键词:** 纳米介孔 $\text{SiO}_2$ ; 锂基润滑脂; 流变行为; 摩擦学性能

中图分类号: TH117.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2018)04-0401-09

## Tribological and Rheological Properties of Lithium Lubricating Grease Containing Nano-Mesoporous Silica

WU Xuanxian, YI Sili, YANG Yu, HOU Linxi\*

(College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fujian Fuzhou 350116, China)

**Abstract:** Lithium lubricating grease containing nano-mesoporous  $\text{SiO}_2$  was prepared by using  $\text{SiO}_2$  with different morphologies and pore structures as additive. The effects of morphology, pore structure and mass concentration of nano-mesoporous  $\text{SiO}_2$  on tribological properties and rheological properties of lithium grease were investigated by Anton-paar NHT3 nano-indentation tester and Anton-paar MCR302 rotary rheometer. The results show that the spherical nano-mesoporous  $\text{SiO}_2$  additive reduced the tribological coefficient more effectively, strengthened the skeleton stability, enhanced the thixotropy, anti-shear ability and thermostability of greases. Under low and moderate shear rate, the rheological experimental data was fitted, and a new grease rheological model was proposed, containing nanoparticals mass concentrations parameter.

**Key words:** nano-mesoporous  $\text{SiO}_2$ ; lithium lubricating grease; rheological behavior; tribological properties

随着现代工业中机械设备逐渐朝高性能化发展, 工业生产对润滑脂提出了更高的要求。纳米添加剂因能有效改善润滑脂的性能而备受关注。目前, 润滑脂纳米添加剂主要有纳米金属材料<sup>[1-2]</sup>、纳米氧化物<sup>[3-4]</sup>、

纳米硫化物<sup>[5-6]</sup>以及纳米稀土材料<sup>[7-8]</sup>等。其中, 纳米 $\text{SiO}_2$ 具有良好的稳定性、耐磨性以及环境友好等特性, 是一种理想的润滑脂添加剂<sup>[9-10]</sup>。 $\text{Li}^{[11]}$ 将改性后的纳米 $\text{SiO}_2$ 加入液体石蜡, 提高了石蜡抗磨减摩性能。

Received 6 February 2018, revised 21 March 2018, accepted 13 April 2018, available online 28 July 2018.

\*Corresponding author. E-mail: lxxhou@fzu.edu.cn, Tel: +86-13950432829.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China(21676057, 21376054) and Program for New Century Excellent Talents in Fujian Province University.

国家自然科学基金项目(21676057, 21376054)和福建省高校新世纪优秀人才支持计划资助。

张锋等<sup>[12]</sup>发现锂基润滑脂中SiO<sub>2</sub>添加剂含量越高, 锂基润滑脂的表观黏度越大。刘剑平等<sup>[13]</sup>发现一定质量分数的SiO<sub>2</sub>纳米添加剂可改善锂基润滑脂触变性, 提高润滑脂抗剪切和热稳定性。目前有关纳米SiO<sub>2</sub>添加剂的研究主要围绕在改善润滑脂的抗磨减摩性能、剪切安定性等方面。作为黏弹性润滑材料, 润滑脂独特的流变性是其他性能研究的基础, 它反映润滑脂的实际工作性能, 对指导润滑脂的应用意义重大。近年来, 润滑脂流变性能研究虽取得了一定成果, 但对含纳米添加剂润滑脂的流变性能研究较少, 特别是纳米添加剂的形貌、孔道结构与润滑脂流变性能、摩擦学性能之间的相互关系以及流变模型的研究还未见报道。

本文作者制备了以不同形貌、孔道结构的纳米介孔SiO<sub>2</sub>为添加剂的锂基润滑脂, 通过对纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂摩擦学性能和流变特性的研究, 考察纳米介孔SiO<sub>2</sub>形貌、孔道结构对润滑脂摩擦学性能和流变学性能的影响, 建立基于纳米介孔SiO<sub>2</sub>添加剂温度和质量分数参数的润滑脂改进型流变模型, 探讨了纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂润滑机理。

## 1 试验部分

### 1.1 纳米SiO<sub>2</sub>的制备和表征

正硅酸四乙酯, 国药集团化学试剂有限公司; 氨水, 国药集团化学试剂有限公司; 双子表面活性剂C<sub>16</sub>OhpNC<sub>n</sub>(n=8, 10, 12, 14, 16)自制<sup>[14]</sup>。以双子表面活性剂C<sub>16</sub>OhpNC<sub>n</sub>为模板剂, 通过Stöber法合成纳米介孔SiO<sub>2</sub>材料<sup>[15]</sup>。将0.015 g C<sub>16</sub>OhpNC<sub>n</sub>溶解在70 mL乙醇和70 mL去离子水中, 加入2.0 mL氨水, 搅拌30 min后加入1 mL正硅酸四乙酯, 继续搅拌12 h。离心、水洗得到固体粉末, 干燥过夜。得到的固体粉末在马弗炉中550 °C煅烧6 h, 除去纳米SiO<sub>2</sub>材料孔道中的表面活性剂, 得到具有不同形貌和孔道结构的纳米介孔SiO<sub>2</sub>材料, 命名为PS<sub>16-n</sub>(n=8, 10, 12, 14, 16)。采用Tecnai公司的G2 F20 S-TWIN透射电子显微镜观察样品的形貌与孔道结构, 工作电压为200 kV。采用美国康塔公司的Autosorb-iQASIQ全自动物理吸附仪分析样品的孔道结构特性。

### 1.2 锂基润滑脂的制备

基础油MVI500, 中石化湖北荆门石油分公司; 12-羟基硬脂酸锂, 国药集团化学试剂有限公司。将2/3质量的基础油和质量分数为1%的纳米介孔SiO<sub>2</sub>加入带减压装置反应釜中搅拌升温, 温度达到170 °C时, 减压搅拌10 min; 然后将质量分数为10%的十二羟基硬脂酸锂基皂加入反应釜, 在170 °C下恒温搅拌保持5 min;

再继续升温210 °C待出现澄清透明的溶液状时高温膨化5 min; 接着加入剩余1/3质量的基础油, 170 °C恒温搅拌保持5 min, 待其冷却至室温后, 用三联辊研磨均化成脂, 得到质量分数为1%的纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂。采用上述同样的方法分别制备了具有不同质量分数的PS<sub>16-8</sub>纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂, 及不同形貌和孔道结构的纳米介孔SiO<sub>2</sub>的锂基润滑脂。不含纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂记为1<sup>#</sup>。

### 1.3 测试仪器及方法

采用Anton-paar NHT3纳米压痕测试仪测试纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂的摩擦学性能。其中载荷为200 mN, 频率30 Hz, 压头运动行程30 mm, 时间3 min, 温度25 °C。

采用Anton-paar MCR302旋转流变仪测试纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂的流变性能, 测试转子为PP25, 零间隙1 mm。流变仪主要技术参数: 最大扭矩200 mNm; 扭矩精度0.1 nNm; 转速范围10<sup>-7</sup>~3 000 r/min; 角速度范围10<sup>-5</sup>~628 rad/s; 法向应力范围±0.005~±50 N; 温度范围可控在-40~200 °C。试验方案如下:

(1) 在0~100 °C范围内下, 将含不同质量分数纳米介孔SiO<sub>2</sub> PS<sub>16-8</sub>锂基润滑脂和质量分数为3%纳米介孔SiO<sub>2</sub> PS<sub>16-8</sub>锂基润滑脂在剪切作用下往复剪切, 记录过程中润滑脂的剪切应力-剪切速率曲线和黏度-剪切速率曲线, 建立中低剪切速率下基于温度和质量分数参数的流变学模型, 并研究纳米介孔SiO<sub>2</sub>对锂基润滑脂流变性能的影响。

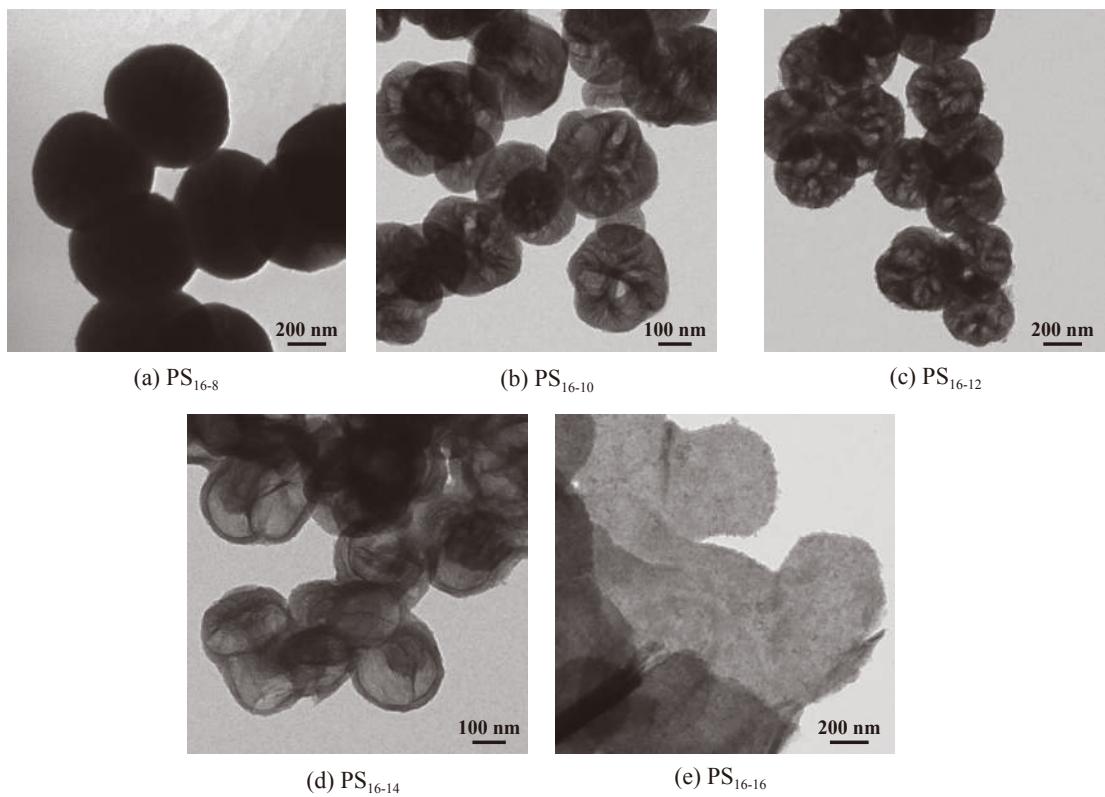
(2) 在温度为25 °C时, 将基础锂基润滑脂和质量分数3%的PS<sub>16-n</sub>纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂在剪切作用下往复剪切, 得到润滑脂黏度-剪切速率曲线, 研究不同纳米介孔SiO<sub>2</sub>对锂基润滑脂流变性能影响。

(3) 在温度25 °C, 恒定角速度10 rad/s, 将质量分数为3%的PS<sub>16-8</sub>纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂和具有不同形貌和孔道结构的纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂进行应变控制下的动态流变试验, 记录测试过程中剪切应力-模量, 剪切应变-模量关系曲线, 研究纳米介孔SiO<sub>2</sub>对锂基润滑脂骨架稳定性的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米SiO<sub>2</sub>材料的表征

图1为纳米介孔SiO<sub>2</sub>材料的TEM照片, 从图1可以看出, PS<sub>16-8</sub>呈放射性孔道结构的球状结构; PS<sub>16-10</sub>为带空心的球状结构; PS<sub>16-12</sub>颗粒内部孔洞较多的球状结构; 球状结构的纳米SiO<sub>2</sub>平均粒径约为300~400 nm。PS<sub>16-14</sub>则呈现为由囊泡粘连而成的珊瑚状结构;

Fig. 1 TEM micrographs of porous silica materials  $\text{PS}_{16-n}$ 图1 纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 材料 $\text{PS}_{16-n}$ 的TEM照片

$\text{PS}_{16-16}$ 为具有蠕虫状孔道的片层结构。表1中列出纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 材料的孔道特性。

表1 纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 材料 $\text{PS}_{16-n}$ 的孔道特性表Table 1 Pore structure properties of porous silica materials  $\text{PS}_{16-n}$ 

Sample	Pore size/nm	Total pore volume/(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
$\text{PS}_{16-8}$	1.38, 2.68	0.53
$\text{PS}_{16-10}$	1.24, 2.83	0.85
$\text{PS}_{16-12}$	3.57	1.19
$\text{PS}_{16-14}$	3.82	1.15
$\text{PS}_{16-16}$	4.01	0.76

## 2.2 摩擦学性能

图2为不同形貌和孔道结构,质量分数为3%的纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 锂基润滑脂在纳米压痕测试仪上测试得到的摩擦系数变化曲线。从图2中可以看出,相对基础锂基润滑脂来说,纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 的添加均能有效降低摩擦系数。其中 $\text{PS}_{16-10}$ , $\text{PS}_{16-12}$ 减摩效果最好, $\text{PS}_{16-8}$ 次之, $\text{PS}_{16-14}$ 和 $\text{PS}_{16-16}$ 的减摩效果相对较差。可能的原因是由于 $\text{PS}_{16-10}$ 和 $\text{PS}_{16-12}$ 均为球状颗粒,在工作区部分吸附在摩擦表面,起到类似于“滚珠”的作用,使滑动摩擦变为滚动摩擦,减小了接触表面的摩擦,增强了

润滑性能。同时,由于 $\text{PS}_{16-10}$ 和 $\text{PS}_{16-12}$ 较大的孔容,孔道中可以吸附一定的基础油。在摩擦过程中,孔道中吸附的基础油被释放出来,进一步减小了摩擦。同样是球状颗粒的 $\text{PS}_{16-8}$ ,由于其孔容较小,吸附的基础油较少,对减摩效果产生了一定影响。片层结构的 $\text{PS}_{16-16}$ ,除了由孔道释放的基础油起到减摩作用,其在摩擦过程中层状结构间可能产生滑移,也会在一定程度上降低摩擦力。而 $\text{PS}_{16-14}$ 虽然孔容较大,但由于存在颗粒团聚,所生成大颗粒的磨粒磨损导致其减摩

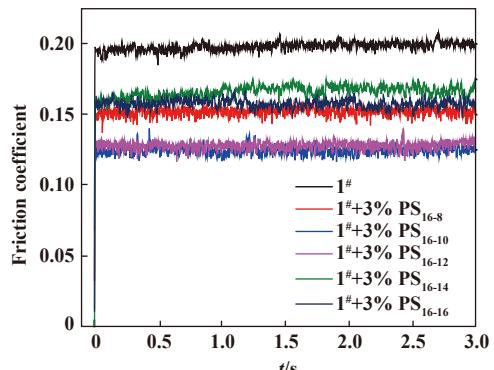


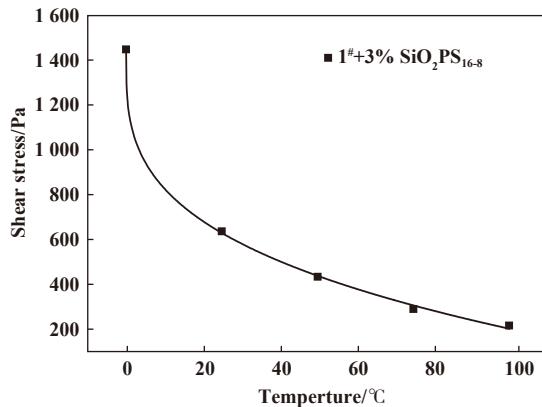
Fig. 2 Dynamic friction coefficient curves of lithium lubricating grease

图2 不同锂基润滑脂的摩擦系数曲线图

效果差。

### 2.3 纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 锂基滑脂流变学模型的建立

Valentin等<sup>[16]</sup>研究表明,在中低剪切速率下Herschel-Bulkley(H-B)流变模型能很好地描述润滑脂的流变特性,但是其并不能很好地反映温度和质量分数影响下的含纳米添加剂的锂基润滑脂的流变特性。为了得到温度和质量分数影响下的含纳米添加剂的锂基润滑脂的流变特性,更好地反映润滑脂的实际工作性能,在恒温25 °C,选定不同质量分数的纳米介孔 $\text{SiO}_2$



(a) Relation between shear stress and temperature

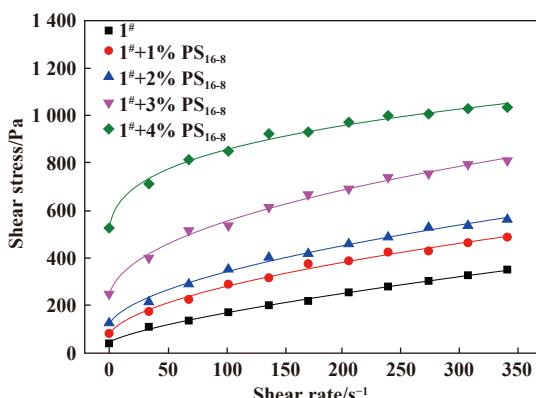
Fig. 3 The fitting curve of  $\tau$ - $\omega$  and  $\tau$ - $T$

图3  $\tau$ - $\omega$ 和 $\tau$ - $T$ 的拟合曲线

量分数参数的改进型润滑脂流变模型:

$$\tau = \tau_y + \eta \gamma^n e^{(d\omega + \frac{C}{T})} \quad (1)$$

式中: $\tau$ 为剪切应力,  $\tau_y$ 为屈服剪切应力,  $\eta$ 为润滑脂表观黏度,  $\gamma$ 为剪切速率,  $n$ 为流变指数,  $d$ ,  $C$ 为回归系数,  $\omega$ 为纳米 $\text{SiO}_2$ 质量分数,  $T$ 为温度(°C)。



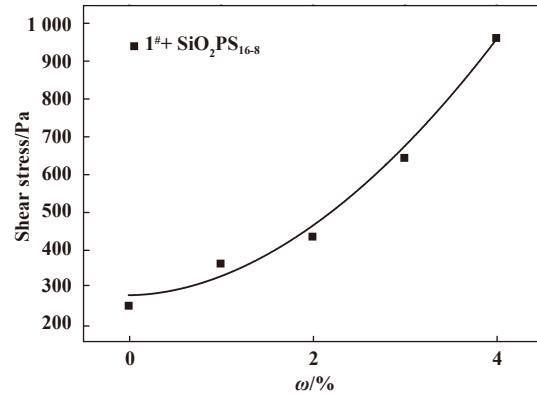
(a) Flow curves of different lithium lubricating grease at 25 °C

Fig. 4 The fitting flow curves of lithium lubricating greases

图4 锂基润滑脂的流动曲线拟合图

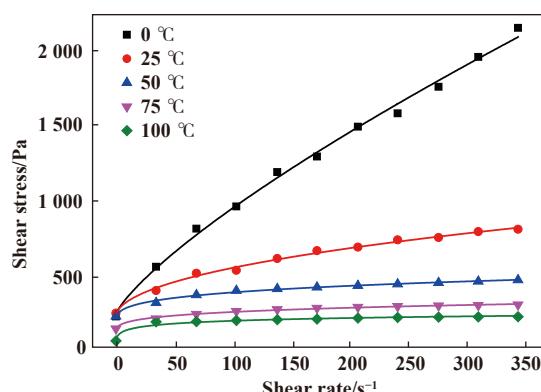
$\text{PS}_{16-8}$ 的锂基润滑脂在恒定剪切速率为200 s<sup>-1</sup>时的试验数据进行拟合。考虑到温度影响,选定质量分数为3%纳米介孔 $\text{SiO}_2$   $\text{PS}_{16-8}$ 的锂基润滑脂在恒定剪切速率为200 s<sup>-1</sup>,温度范围0~100 °C的试验数据进行拟合,结果如下图3所示。

从图3可知,锂基润滑脂剪切应力 $\tau$ 和纳米 $\text{SiO}_2$   $\text{PS}_{16-8}$ 的质量分数 $\omega$ 符合指数关系,黏度 $\eta$ 和温度 $1/T$ 同样符合指数关系。将H-B流变方程与 $\tau$ - $\omega$ 拟合方程、 $\tau$ - $T$ 拟合方程进行整合建立了温度影响下的纳米 $\text{SiO}_2$ 质



(b) Relation between shear stress and content

图4(a)为25 °C,中低剪切速率下基于改进型流变模型对含不同质量分数纳米 $\text{SiO}_2$   $\text{PS}_{16-8}$ 的锂基润滑脂的剪切应力-剪切速率的拟合曲线,图4(b)为0~100 °C范围内中低剪切速率下基于改进型流变模型对含3%纳米介孔 $\text{SiO}_2$   $\text{PS}_{16-8}$ 锂基润滑脂的剪切应力-剪切速率的拟合曲线,表2为温度和质量分数影响下的纳



(b) Flow curves of lithium lubricating grease at elevated temperatures

表2 SiO<sub>2</sub> PS<sub>16-8</sub>锂基润滑脂在中低剪切速率下改进型流变模型及拟合相关度系数Table 2 The modified rheological equation and correlation coefficient of SiO<sub>2</sub> PS<sub>16-8</sub> lithium grease at low and moderate shear rates

Rheological model	H-B model	Modified model	Fitting equation
1 <sup>#</sup> +1% PS <sub>16-8</sub> (25 °C)	0.986	0.989	$\tau=60.71+1.279 8\gamma^{0.5523} e^{(129.63 \times 1\% + 32.25) / 25}$
1 <sup>#</sup> +2% PS <sub>16-8</sub> (25 °C)	0.982	0.990	$\tau=101.62+1.320 4\gamma^{0.5506} e^{(66.43 \times 2\% + 33.26) / 25}$
1 <sup>#</sup> +3% PS <sub>16-8</sub> (25 °C)	0.986	0.990	$\tau=203.57+1.670 7\gamma^{0.4645} e^{(53.23 \times 3\% + 39.75) / 25}$
1 <sup>#</sup> +4% PS <sub>16-8</sub> (25 °C)	0.985	0.988	$\tau=408.58+2.215 0\gamma^{0.2970} e^{(49.19 \times 4\% + 49.19) / 25}$
1 <sup>#</sup> +3% PS <sub>16-8</sub> (0 °C)	0.988	0.993	$\tau=225.30+1.390 8\gamma^{0.7696} e^{(81.3 \times 3\%)}$
1 <sup>#</sup> +3% PS <sub>16-8</sub> (50 °C)	0.986	0.988	$\tau=149.06+1.967 1\gamma^{0.2459} e^{(54.99 \times 3\% + 91.65) / 50}$
1 <sup>#</sup> +3% PS <sub>16-8</sub> (75 °C)	0.982	0.986	$\tau=72.53+1.892 9\gamma^{0.2065} e^{(54.39 \times 3\% + 135.99) / 75}$
1 <sup>#</sup> +3% PS <sub>16-8</sub> (100 °C)	0.962	0.979	$\tau=-6589.81+8.727 1\gamma^{0.0040} e^{(99.56 \times 3\% + 331.89) / 100}$

米介孔SiO<sub>2</sub> PS<sub>16-8</sub>锂基润滑脂基于H-B模型和改进型流变模型的拟合相关度系数及中低剪切速率下的改进型流变模型方程。从表2可以看出,改进型流变模型的相关度系数较H-B模型更高,表明该流变模型能更好地描述中低剪切速率下含纳米介孔SiO<sub>2</sub>锂基润滑

脂的流变特性。

#### 2.4 触变性分析

图5(a)为25 °C,在剪切速率1~1 000 s<sup>-1</sup>范围内往复剪切不同质量分数的纳米介孔SiO<sub>2</sub> PS<sub>16-8</sub>锂基润滑脂,得到的剪切应力-剪切速率关系曲线。图5(b)为不

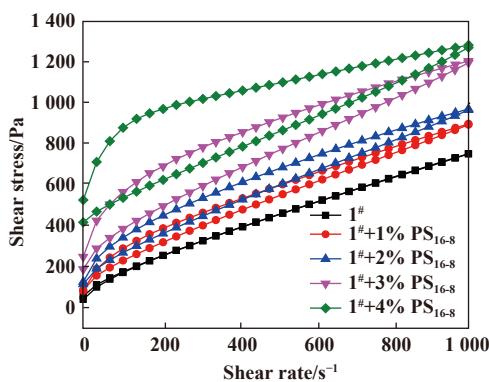
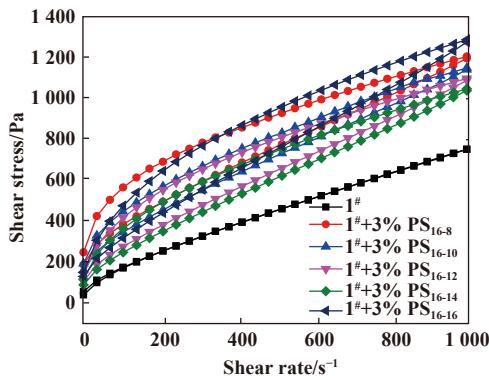
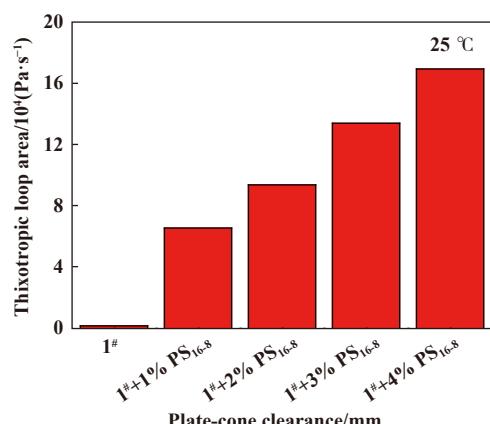
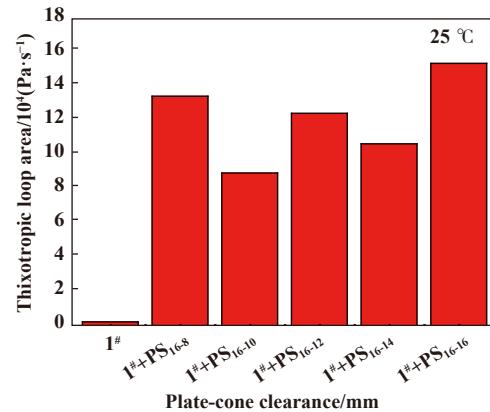
(a) Flow curves of different lithium lubricating grease containing PS<sub>16-8</sub>(c) Flow curves of different lithium lubricating grease containing PS<sub>16-n</sub>(b) Thixotropic loop areas of different lithium lubricating grease containing PS<sub>16-8</sub>(d) Thixotropic loop areas of different lithium lubricating grease containing PS<sub>16-n</sub>

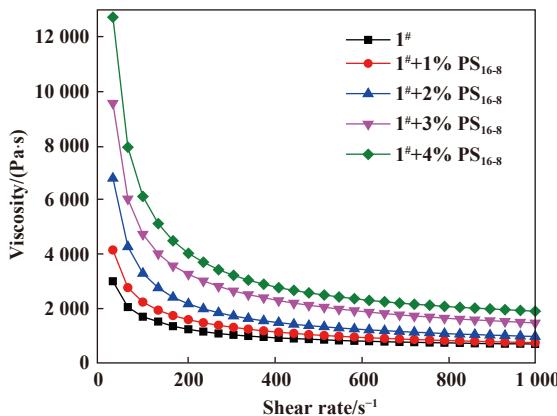
Fig. 5 Flow curves and thixotropic loop areas of lithium lubricating greases

图5 锂基润滑脂的流动曲线及触变环面积

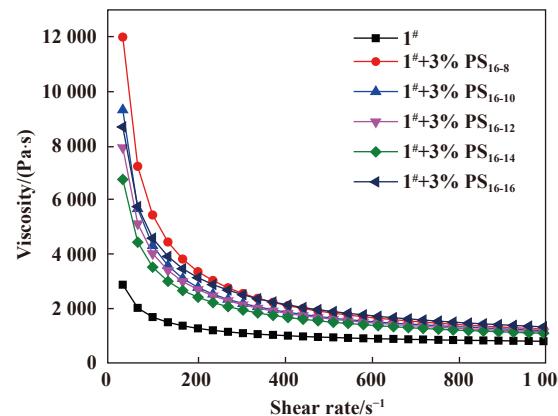
同质量分数的纳米介孔 $\text{SiO}_2$  $\text{PS}_{16-8}$ 锂基润滑脂触变环面积示意图。从图5(b)中可以看出,随着纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 的添加量的增加触变环明显增大,说明在往复剪切过程中相同剪切速率下润滑脂的黏度差值越大,表明纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 添加剂能够改善锂基润滑脂的触变性能,提高锂基润滑脂的抗剪切能力。图5(c)为在剪切速率1~1 000 s<sup>-1</sup>范围内往复剪切3%的不同纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 锂基润滑脂得到的剪切应力-剪切速率关系曲线。图5(d)为3%的不同纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 锂基润滑脂触变环面积示意图。从图5(d)中可以看出,添加了纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 的锂基润滑脂的触变环均比基础润滑脂的大,但是具有不同形貌和孔道结构的纳米 $\text{SiO}_2$ 的锂基润滑脂的触变环仍然存在差异,这主要是因为纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 形貌和孔道结构的差异性共同影响造成的。纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 添加剂的孔容越大,锂基润滑脂的触变环越小。这可能

的原因是因为纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 的孔容越大,在高剪切力的作用下吸附的基础油更容易被释放出来,破坏其结构所需要的能力越小,在一定时间内,结构恢复越快。

稳态试验条件下,润滑脂流动时剪切应力与剪切速率的比值为表观黏度。图6(a)为不同质量分数的纳米介孔 $\text{SiO}_2$  $\text{PS}_{16-8}$ 锂基润滑脂黏度-剪切速率关系曲线,图6(b)为3%的不同纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 锂基润滑脂黏度-剪切速率关系曲线,从图6中可以看出,相对于基础锂基润滑脂,纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 添加剂均可增大锂基润滑脂的黏度,同时锂基润滑脂黏度随着剪切速率的增大逐渐减小,有明显的剪切稀化的特点,最终趋向于稳定。当锂基润滑脂中纳米介孔 $\text{SiO}_2$  $\text{PS}_{16-8}$ 的质量分数增大到4%时,其黏度出现明显的增大,并且其黏度趋于稳定时剪切速率更大,大约为900 s<sup>-1</sup>附近,具有更好的抗剪切性能,适用于更苛刻的工况条件。不同形貌和孔道



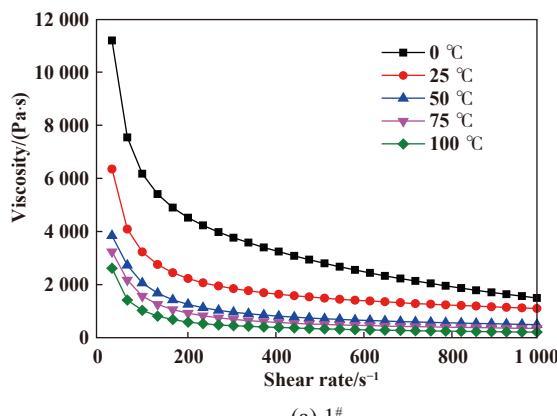
(a) For different lithium lubricating grease containing  $\text{PS}_{16-8}$



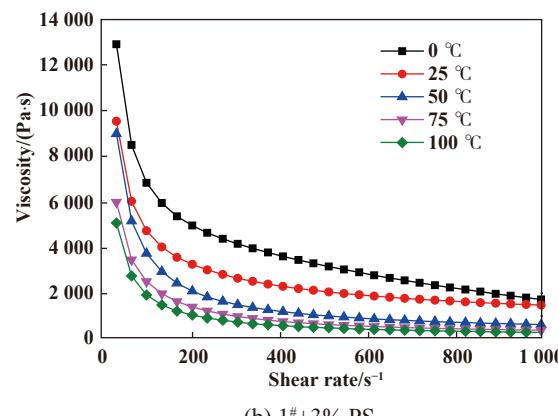
(b) For different lithium lubricating grease containing  $\text{PS}_{16-n}$

Fig. 6 Relation between viscosity and shear rate

图6 黏度-剪切速率曲线图



(a) 1#



(b) 1#+3%  $\text{PS}_{16-8}$

Fig. 7 Relation between viscosity and shear rate at elevated temperature for 1# and 1#+3%  $\text{PS}_{16-8}$

图7 不同温度下,1#和1#+3%  $\text{PS}_{16-8}$ 的黏度-剪切速率曲线图

结构的纳米 $\text{SiO}_2$ , 由于其结构之间的差异, 导致黏度的变化也有一定的差异性。

## 2.5 耐温性分析

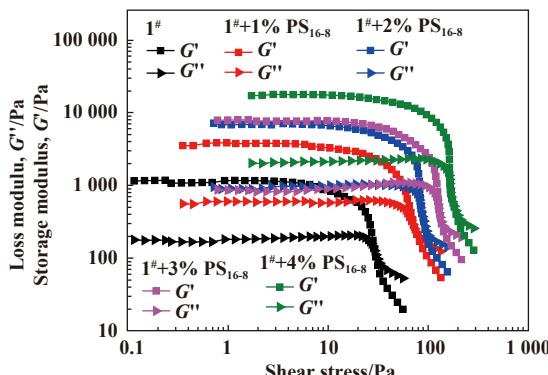
为了适应不同温度下的工况环境, 润滑脂的稳定性对于润滑性能具有非常重要的意义, 图7(a)为不同温度下基础锂基润滑脂的黏度-剪切速率关系曲线, 图7(b)为3%纳米介孔 $\text{SiO}_2$  $\text{PS}_{16-8}$ 锂基润滑脂黏度-剪切速率关系曲线。从图7中可见, 不管是基础锂基润滑脂还是3%纳米介孔 $\text{SiO}_2$  $\text{PS}_{16-8}$ 锂基润滑脂在相同剪切速率下其黏度随着温度的升高而降低, 但是3%纳米介孔 $\text{SiO}_2$  $\text{PS}_{16-8}$ 锂基润滑脂相比于基础锂基润滑脂随着温度的上升, 在低剪切速率下下降的幅度明显更小, 这表明在一定质量分数范围内纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 的含量越大, 锂基润滑脂的热稳定性和耐高温性更好。

## 2.6 黏弹曲线及模量分析

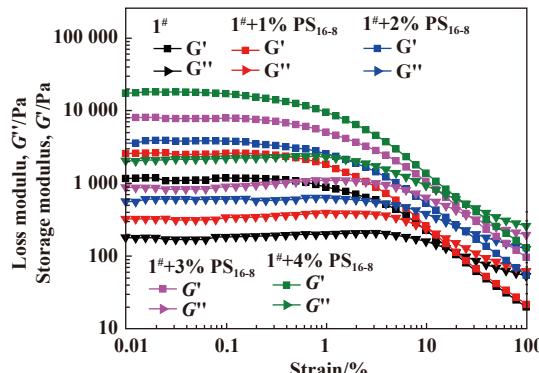
图8和图9分别为动态试验条件下不同质量分数的纳米介孔 $\text{SiO}_2$  $\text{PS}_{16-8}$ 的锂基润滑脂和3%不同纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 锂基润滑脂模量随应力、应变及模量的关系曲线。由图8可知, 随着介孔纳米 $\text{SiO}_2$ 的含量增加, 锂基润滑脂达到屈服点的应变逐渐变小而屈服应力逐

渐增大, 达到流动点的应变先逐渐增大, 当质量分数达到4%时突然变小, 但储存模量逐渐增大, 说明随着纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 的含量增加, 锂基润滑脂在更小的变形下达到屈服点, 达到屈服点的屈服应力逐渐增大。在更大的形变下达到流动点, 具有的弹性势能增大, 可能的原因是纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 的含量增加使得其与单位体积的皂纤维交联更紧密, 结构骨架更稳定。

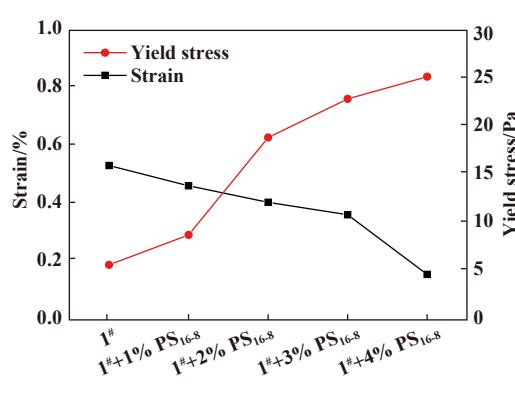
由图9可知, 不同形貌的纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 添加剂的锂基润滑脂达到屈服点及流动点时, 应变、应力及模量之间存在着差异性。随着纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 从球形到珊瑚状转变, 其孔容不断增大, 层状结构时孔容变小, 锂基润滑脂达到屈服点的应变逐渐变小, 其中 $\text{SiO}_2$  $\text{PS}_{16-8}$ 锂基润滑脂的屈服应力最大, 随后呈递减的趋势。达到流动点时球状纳米介孔 $\text{SiO}_2$  $\text{PS}_{16-8}$ 锂基润滑脂的应变和储存模量最大, 然后随着孔容的增大逐渐减小, 到纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 为层状结构时孔容变小其储存模量又增大。这可能的原因是纳米介孔 $\text{SiO}_2$ 随着孔容的增大, 孔道里面吸附的基础油更多, 因此在更小的形变和屈服应力下达到屈服点, 但当达到流动点时, 孔道内的基础油被释放, 导致其储存模量逐渐减小。



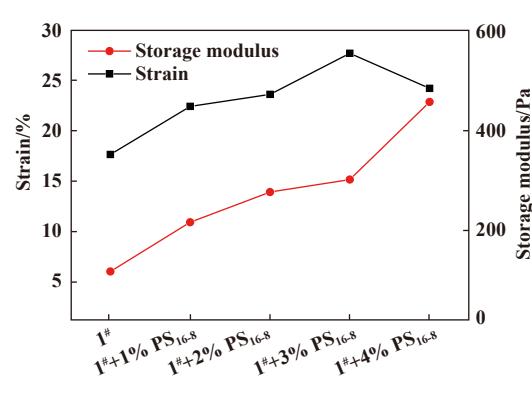
(a) Relation between modulus and shear stress



(b) Relation between modulus and strain



(c) Yield stress and strain of yield point



(d) Yield stress and strain of flow point

Fig. 8 Relation between modulus and shear rate, strain, for lithium lubricating greases containing  $\text{PS}_{16-8}$

图8 含 $\text{PS}_{16-8}$ 锂基润滑脂剪切应力、剪切应变和模量关系曲线图

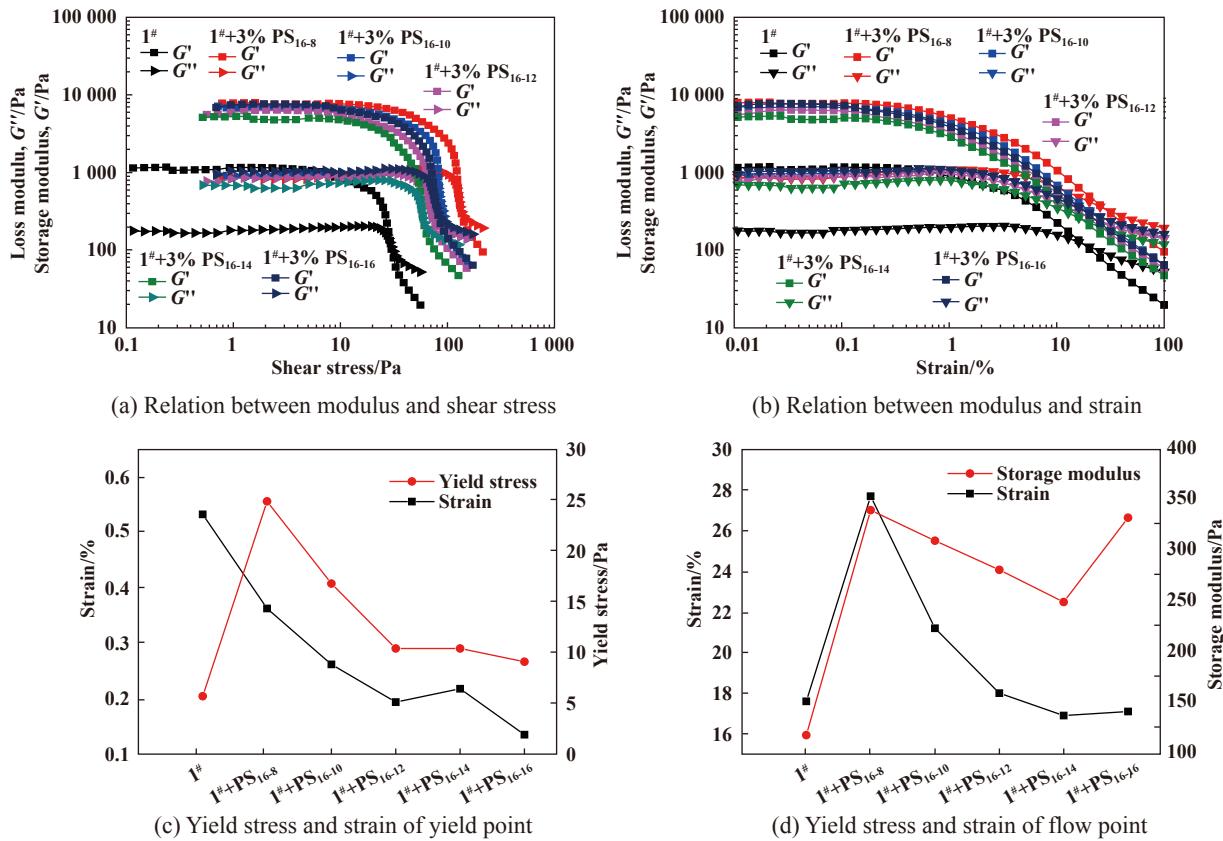


Fig. 9 Relation between modulus and shear rate, strain, for lithium lubricating greases containing PS<sub>16-n</sub>

图9 含PS<sub>16-n</sub>锂基润滑脂剪切应力、剪切应变和模量关系曲线图

而对于层状结构的纳米介孔SiO<sub>2</sub>, 其达到屈服点和流动点的应变同时也受形貌的影响因而存在着差异性。

### 3 结论

a. 球状结构的纳米介孔SiO<sub>2</sub>相比珊瑚状和片层结构的纳米介孔SiO<sub>2</sub>具有更好的减摩效果, 当质量分数为3%时锂基润滑脂的稳定性和抗剪切性最好。

b. 建立了中低剪切速率下基于温度和纳米介孔SiO<sub>2</sub>质量分数影响下的改进型流变模型, 该模型比H-B模型更能反映中低剪切速率工况下的含纳米介孔SiO<sub>2</sub>添加剂的锂基润滑脂的流变性能。

c. 一定质量分数范围内, 纳米介孔SiO<sub>2</sub>添加剂能有效提高锂基润滑脂的抗稀化能力和热稳定性, 增强锂基润滑脂的骨架稳定性, 但是不同的形貌和孔道结构会存在一定的差异性。

### 参考文献

- [1] Yu H L. Characterization and nano-mechanical properties of tribofilms using Cu nanoparticles as additives[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(1): 28–34.
- [2] Wang Libo, Feng Dapeng, Liu Weimin. Tribological properties of a steel-steel pair under the lubrication of lithium grease containing

various nano-particulates as additives[J]. Tribology, 2005, 25(2): 107–111 (in Chinese) [王李波, 冯大鹏, 刘维民. 几种纳米微粒作为锂基脂添加剂对钢-钢摩擦副摩擦磨损性能的影响研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 107–111]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2005.02.003](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2005.02.003).

- [3] Yang Shanlin, Qiao Yulin, Cui Qingsheng, et al. The effect of ultrasonic vibration on tribological performance with n-SiO<sub>2</sub> additives[J]. Tribology, 2012, 32(4): 390–395 (in Chinese) [杨善林, 乔玉林, 崔庆生, 等. 超声振动对纳米二氧化硅(n-SiO<sub>2</sub>)添加剂减摩抗磨性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(4): 390–395]. doi: [10.16078/j.tribology.2012.04.008](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2012.04.008).
- [4] Ge X, Y Xia, Z Cao. Tribological properties and insulation effect of nanometer TiO<sub>2</sub> and nanometer SiO<sub>2</sub> as additives in grease[J]. Tribology International, 2015, 92: 454–461. doi: [10.1016/j.triboint.2015.07.031](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.07.031).
- [5] Chen Hanlin, Chen Guoxu, Du Pengfei, et al. Tribology of nano-tungsten disulfide powder as an lubricating additive for lithium grease[J]. Tribology, 2015, 35(6): 651–657 (in Chinese) [陈汉林, 陈国需, 杜鹏飞, 等. 二硫化钨纳米粉体作为锂基润滑脂添加剂的摩擦学研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(6): 651–657]. doi: [10.16078/j.tribology.2015.06.001](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2015.06.001).
- [6] Hu E Z, Xu Y. Tribological properties of 3 types of MoS<sub>2</sub> additives in different base greases[J]. Lubrication Science, 2017, 29: 541–555. doi: [10.1002/lsc.v29.8](https://doi.org/10.1002/lsc.v29.8).

- [7] Zhang Bo, Xu Binshi, Xu Yi, et al. Research status of micro- and nano- materials in lubricating additives[J]. *Tribology*, 2011, 31(2): 194–204 (in Chinese) [张博, 徐滨士, 许一, 等. 润滑剂中微纳米润滑材料的研究现状[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(2): 194–204]. doi: [10.16078/j.tribology.2011.02.015](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2011.02.015).
- [8] Yi Shuli, Yu Guoxian, Zhou Xiaolong, et al. Effect of dispersivity and stability of LaF<sub>3</sub> nanoparticles in lubricating oils on their tribological properties[J]. *Journal of East China University of Science & Technology*, 2006, (12): 1392–1395 (in Chinese) [易书理, 余国贤, 周晓龙, 等. 纳米LaF<sub>3</sub>在润滑油中的分散稳定性对其摩擦学性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2006, (12): 1392–1395]. doi: [10.3969/j.issn.1006-3080.2006.12.005](https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-3080.2006.12.005).
- [9] Cao Zhi, Li Xiaohong, Zhang Zhijun, et al. Effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticles as additive on antiwear and extreme pressure properties of lithium grease[J]. *Tribology*, 2005, 25(5): 390–393 (in Chinese) [曹智, 李小红, 张治军, 等. 表面修饰SiO<sub>2</sub>纳米颗粒对锂基脂抗磨性能影响的研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(5): 390–393]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2005.05.002](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2005.05.002).
- [10] Huo Yuqiu, Yan Yutao, Liu Xiaoxia, et al. Preparation and tribological properties of monodispersed nano-SiO<sub>2</sub> particles as additive in lubricating oil[J]. *Tribology*, 2005, 25(1): 34–38 (in Chinese) [霍玉秋, 袁玉涛, 刘晓霞, 等. 单分散纳米SiO<sub>2</sub>的制备及其作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(1): 34–38]. doi: [10.3321/j.issn:1004-0595.2005.01.007](https://doi.org/10.3321/j.issn:1004-0595.2005.01.007).
- [11] Li X. Surface-modification in situ of nano-SiO<sub>2</sub> and its structure and tribological properties[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(22): 7856–7861. doi: [10.1016/j.apsusc.2005.09.068](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.068).
- [12] Zhang Feng, Qi Haiyang, Song Baoyu, et al. Rheological properties of lithium grease containing nano-particles[J]. *Lubrication Engineering*, 2010, 35(11): 9–13 (in Chinese) [张锋, 邱海洋, 宋宝玉, 等. 含纳米微粒锂基脂流变性及影响因素分析[J]. 润滑与密封, 2010, 35(11): 9–13].
- [13] Liu Jianping, Xu Bingbing, Xu Zhifang. Rheological and tribological properties of lithium grease containing nano silica[J]. *Journal of Beijing University of Posts and Telecommunications*, 2016, 39(4): 71–76 (in Chinese) [刘剑平, 徐兵兵, 徐志方. 含纳米SiO<sub>2</sub>锂基润滑脂流变学与摩擦学性能[J]. 北京邮电大学学报, 2016, 39(4): 71–76].
- [14] Liu S. Aggregation morphologies of a series of heterogemini surfactants with a hydroxyl head group in aqueous solution[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(45): 9177. doi: [10.1039/C4SM01524J](https://doi.org/10.1039/C4SM01524J).
- [15] Stöber, W A Fink, E Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62–69. doi: [10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- [16] Valentin R A, Radulescu I. Rheological models for lithium and calcium greases[J]. *Mechanika*, 2016, 59(3): 67–70.