

# PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副的真空 摩擦磨损行为研究

杨剑群<sup>1,2\*</sup>, 刘 勇<sup>1</sup>, 王黎钦<sup>2</sup>, 何世禹<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学 机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 利用销-盘式摩擦磨损试验机对 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副进行了不同滑动时间的真空滑动摩擦磨损试验. 采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分别对磨损表面的形貌、化学状态及润滑脂的结构和成分进行了系统分析. 结果表明: 随着滑动时间的增加, 由微切削磨损、轻微腐蚀磨损向严重腐蚀磨损、轻度局部剥落继续向严重黏着磨损、严重局部剥落的严重复合磨损转变. 在真空摩擦过程中 PFPE 润滑脂主要以物理退化为主, 即润滑脂中基础油和增稠剂的相对比例发生变化. 同时, PFPE 润滑脂与 2Cr13 钢在摩擦过程中发生化学反应, 生成具有催化作用的  $\text{FeF}_3$ . 但由于所生成的  $\text{FeF}_3$  量较少, 并未使 PFPE 润滑脂发生化学降解.

**关键词:** PFPE 润滑脂; 2Cr13 钢; 真空环境; 退化机理

中图分类号: TH117.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2014)05-0561-09

## Friction and Wear Behavior of PFPE Grease – Lubricated 2Cr13 Steel Friction Pair in Vacuum

YANG Jian – qun<sup>1,2\*</sup>, LIU Yong<sup>1</sup>, WANG Li – qin<sup>2</sup>, HE Shi – yu<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang 150001, China

2. School of Mechatronics, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang 150001, China)

**Abstract:** The friction and wear tests of the perfluoropolyether (PFPE) grease – lubricated 2Cr13 steel friction pair with different sliding time were conducted on a pin – on – disk type tribometer in vacuum. The morphologies of the worn surfaces were observed by scanning electron microscopy. The chemical states of typical elements on the worn surfaces and PFPE grease were examined by means of X – ray photoelectron spectroscopy. The chemical structure of grease before and after wearing was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy. Experimental results show that the wear mechanisms of PFPE grease – lubricated 2Cr13 steel showed a transition from a mild wear including a mild cutting and a corrosive wear to a severe corrosive wear and a mild local delamination, then to a severe mixed wear involving with a severe adhesive wear and a local delamination with increasing the sliding time. The PFPE grease occurred physical degradation during wearing in vacuum, namely change in the ratio between the thickener and the base oil of the PFPE grease. Tribochemical reactions occurred between the PFPE grease and 2Cr13 steel during wearing in vacuum to produce  $\text{FeF}_3$ . The quantity of  $\text{FeF}_3$  as a catalyst was too low to promote the chemical degradation of PFPE grease.

**Key words:** PFPE grease, 2Cr13 steel, vacuum environment, degradation mechanism

Received 24 December 2013, revised 7 March 2014, accepted 9 April 2014, available online 28 September 2014.

\* Corresponding author. E – mail: fox1225@163.com, Tel: +86 – 451 – 86412462.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2013CB632305) and the Post – doctoral Science Foundation (2012M52073).

国家 973 计划项目 (2013CB632305) 和博士后科学基金 (2012M520733) 资助.

全氟聚醚(PFPE)润滑脂具有十分稳定的化学惰性、低饱和蒸气压及良好的润滑性能,已经被广泛地应用于各种航天器上机械活动部件的润滑,典型的应用包括轴承和齿轮<sup>[1-2]</sup>. 过去由于航天器在轨运行时间短,应用该类润滑脂时主要是通过借鉴以往润滑油和润滑脂的空间实践经验<sup>[3]</sup>. 随着航天器上机械活动部件对长寿命和高可靠性的要求越来越高,这种情况已经难于满足要求. 因此,系统开展真空摩擦条件下PFPE润滑脂的摩擦学行为及退化机理研究十分必要. 多年来,国外十分重视开展真空摩擦条件下PFPE润滑剂(包括润滑油和润滑脂)的退化行为及机理研究,尤其针对PFPE润滑油进行了大量研究<sup>[4-8]</sup>. 并且,近年来国外在PFPE润滑油的研究基础上,对PFPE润滑脂的研究工作也逐渐加大力度. NASA针对PFPE润滑脂的摩擦学性能进行了大量研究工作<sup>[9-11]</sup>. 研究表明:在稳定磨损阶段,摩擦系数几乎不变;当达到寿命极限时,摩擦系数突然迅速增加. 遗憾的是,NASA尚未对PFPE脂润滑摩擦副的摩擦磨损性能演化规律及磨损机制进行报道. 国外许多学者针对在真空摩擦条件下PFPE润滑脂退化机理进行了研究,结果表明PFPE润滑脂的退化主要是化学降解<sup>[10-12]</sup>. Carre<sup>[12]</sup>针对PFPE脂润滑球轴承进行了一系列试验,发现在真空磨损试验中滚道表面存在着大量的凹坑. 通过分析滚道表面发现有氟化物的存在,说明PFPE润滑脂发生了化学降解. 该作者提出了PFPE润滑脂在真空中的化学反应过程:①PFPE润滑脂与钢表面发生反应并生成 $\text{FeF}_3$ ;②通过 $\text{FeF}_3$ 催化作用使PFPE润滑脂的醚链断裂,形成小分子产物. 目前,我国在空间润滑材料和润滑技术方面开展了卓有成效的研究工作,实现了航天工程应用润滑脂从无到有的突破. 但我国航天器用长寿命空间PFPE润滑脂主要是国外产品<sup>[13]</sup>. 我国对空间用PFPE润滑脂尚缺乏系统研究. 近几年,国内针对PFPE润滑脂的研究主要侧重于摩擦学性能测试和改性<sup>[14-16]</sup>. 例如,桑瑞鹏等<sup>[16]</sup>通过在PFPE润滑脂中掺杂纳米 $\text{MoS}_2$ 颗粒,提高了PFPE润滑脂的真空摩擦学性能. 2Cr13马氏体型不锈钢是空间摩擦副(如齿轮)常用的候选材料,具有抗腐蚀、力学性能优异等优点,应用前景广阔. 迄今为止,国内外针对PFPE脂润滑2Cr13钢摩擦副的真空摩擦磨损行为的系统研究尚未见报道. 因此,针对PFPE润滑脂空间应用的需要,有必要深入研究不同摩擦阶段时真空中PFPE脂润滑2Cr13钢的摩擦磨损特性及润滑脂的退化机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试验材料及制备

试验摩擦副材料选择空间活动件常用的2Cr13马氏体型不锈钢. 机械加工试样前对2Cr13钢进行调质处理,调质处理工艺:在 $1\ 030\ ^\circ\text{C}$ 加热并保温45 min后油冷淬火,然后进行 $580 \pm 10\ ^\circ\text{C}$ 回火,保温时间为120 min. 调质处理后将2Cr13钢加工成圆盘和销试样,销和盘试样的形状与尺寸如图1所示. 机械加工后,对所有试样表面进行研磨抛光处理,使盘和销表面粗糙度平均约为 $0.32\ \mu\text{m}$ .

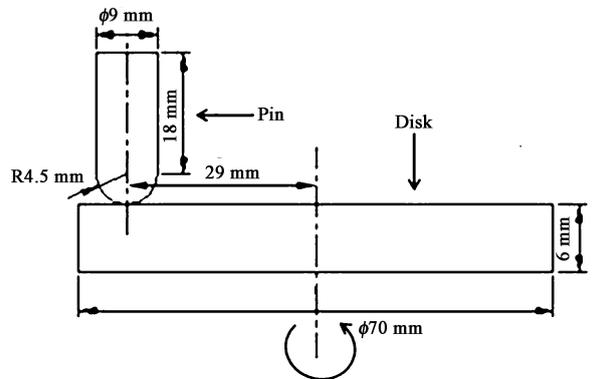


Fig. 1 Shapes and sizes of the pin and disk samples

图1 2Cr13 不锈钢盘和销试样的形状和尺寸

润滑脂采用美国进口的完全氟化的真空润滑脂. 它是直链全氟聚醚(PFPE)为基础油和聚四氟乙烯(PTFE)等作为稠化剂. 该润滑脂主要物理化学性能如下:外观为乳白色,密度 $1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ ,工作温度范围为 $-80 \sim 204\ ^\circ\text{C}$ ,黏度( $-40\ ^\circ\text{C}$ )为 $6\ 500\ \text{cSt}$ ,析油量( $204\ ^\circ\text{C}$ , 30 h)为 $8.1\%$ ,蒸发量( $204\ ^\circ\text{C}$ , 30 h)为 $0.2\%$ ,基础油蒸汽压 $20\ ^\circ\text{C}$ 为 $4 \times 10^{-13}\ \text{Pa}$ .

### 1.2 试验方法

摩擦磨损试验采用销-盘式(УТИ ТВ-1000)真空摩擦磨损试验机. 润滑脂属于半固体,且黏性大,涂抹时均匀性不容易控制. 因此,为了保证所有试验的润滑脂厚度均匀一致,在盘试样表面上安装厚度均为3 mm的圆环和圆片,在圆环和圆片之间是销试样的运动区域,将润滑脂均匀地涂抹此区域内,如图2所示. 同时为了防止润滑脂在摩擦磨损过程中由于离心力的作用向四周飞溅,设计了安装盘试样的装置(见图2). 摩擦磨损试验条件如下:真空压强 $< 10^{-4}\ \text{Pa}$ ,初始温度 $25 \pm 5\ ^\circ\text{C}$ ,法向载荷70 N,滑动速度 $1.6\ \text{m}/\text{s}$ ,滑动时间分别为20 min、360 min以及达到寿命. 其中,针对不同滑动时间的

摩擦磨损试验分别采用不同试样来进行,为了避免误差,每个试验至少进行二次重复试验. 摩擦磨损试验后,利用扫描电子显微镜(SEM)对未经清洗的盘和销试样的磨损表面形貌进行分析. 为了考查摩擦过程中润滑脂与 2Cr13 钢表面之间是否发生化学反

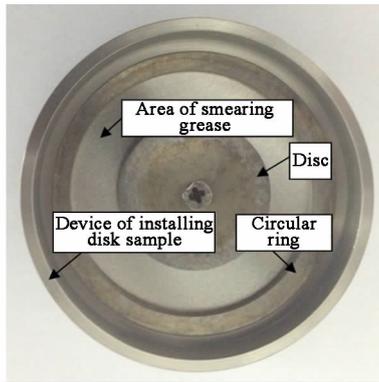


Fig. 2 Schematic diagram of the device of installing grease - lubricated disk samples

图2 安装脂润滑盘试样装置的示意图

应,利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对清洗过的 2Cr13 钢盘试样的磨损表面进行成分分析. 清洗方法如下:首先将盘试样在三氯三氟乙烷溶液中浸泡 30 min,使润滑脂充分溶解,然后在丙酮溶液中利用超声波清洗. 采用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)对经过摩擦磨损后的润滑脂结构和成分进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢的真空摩擦学行为

图 3 示出了真空中 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢在滑动速度 1.6 m/s 与法向载荷 70 N 条件下摩擦系数随滑动时间变化的曲线. 由图 3 可知:摩擦全过程出现明显的跑合阶段、相对稳定阶段以及突然迅速增加阶段. 在相对稳定摩擦阶段内的前期,摩擦系数随着滑动时间呈现间断性的波动特征,间断性的波动表现为峰值与平台交替出现. 在两次波动的间隔内摩擦系数较为稳定. 这说明在此时间范围内润滑脂在两个接触表面之间形成了稳定润滑膜,这种稳定的润滑膜不断地被破坏又不断地形成,从而导致摩擦系数随着滑动时间呈现间断性的波动特征,同时由于润滑膜的破坏使摩擦副的两个接触表面直接接触,从而产生间断性的机械摩擦声. 随着滑动时间的延长,摩擦系数的波动频率增加,平台阶段消

失,并且机械摩擦声出现的频率也增加. 这些现象说明在相对稳定的摩擦阶段后期,润滑脂无法在两个接触表面之间形成稳定的润滑膜. 这预示着 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副在此阶段内发生了严重的磨损. 随着滑动时间的继续增加,摩擦系数出现突然迅速增加的现象. 以往文献研究表明<sup>[11,17]</sup>:PFPE 脂润滑摩擦副的摩擦系数出现突然迅速增加,说明 PFPE 脂润滑摩擦副系统达到寿命极限. 如果滑动时间继续增加,脂润滑摩擦副系统会发出更为强烈的机械摩擦声,摩擦系数继续提高,摩擦副发生灾难性的破坏,甚至发生冷焊现象,这在工程实践中是不允许出

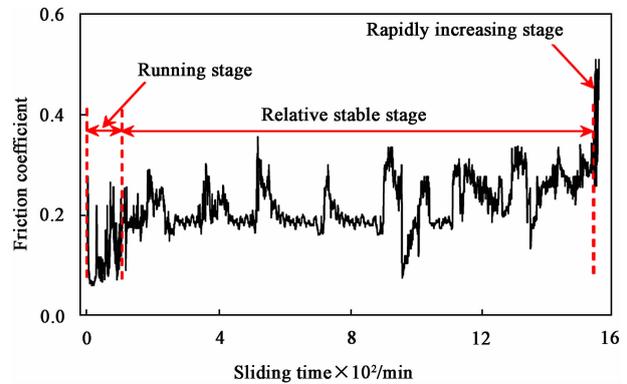


Fig. 3 Friction coefficient as a function of sliding time for PFPE grease - lubricated and self - mated 2Cr13 steel tribopair under a normal load of 70 N and a sliding velocity of 1.6 m/s in vacuum

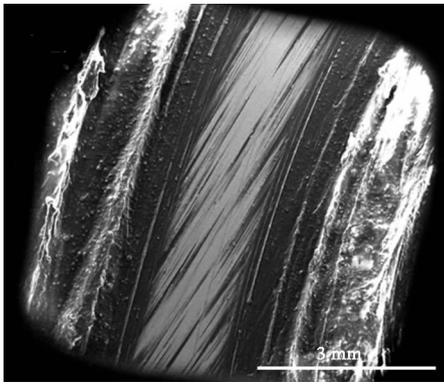
图3 真空中法向载荷 70 N 和滑动速度 1.6 m/s 条件下 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副摩擦系数随滑动时间变化

现的<sup>[17]</sup>. 因此,可以得出 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副系统达到寿命极限的判定条件为摩擦系数首次出现突然显著增加,且脂润滑摩擦副系统发出连续性的机械摩擦声.

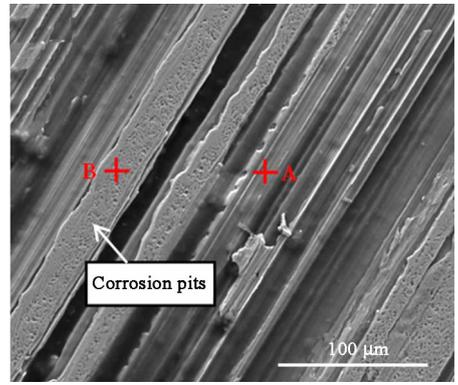
### 2.2 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢的真空磨损行为

与固体润滑膜不同,润滑脂的润滑作用是通过形成边界润滑膜实现的,这种边界润滑膜是在两接触表面间动态形成的,在摩擦过程中不断形成又不断破坏,这决定了润滑脂在摩擦磨损过程会发生复杂的变化,从而导致润滑状态发生相应变化. 因此,为阐明摩擦磨损过程中 PFPE 润滑脂的变化,本文作者对真空中法向载荷 70 N 和滑动速度 1.6 m/s 条件下 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副的磨损全过程分为三个阶段进行分析,分别为跑合阶段、相对稳定阶段及达到寿命极限时.

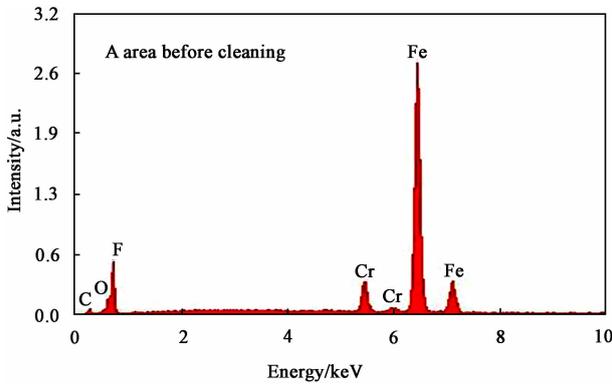
图 4 给出了法向载荷 70 N 与滑动速度 1.6 m/s



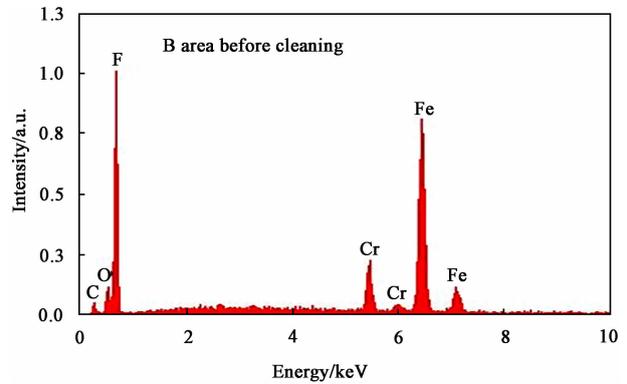
(a) SEM micrograph of worn surfaces



(b) SEM micrograph of worn surfaces



(c) EDS spectra acquired from A area in (b)



(d) EDS spectra acquired from B area in (b)

Fig. 4 SEM micrographs and EDS spectra acquired from a selected area in (b)

(corresponding to A and B indicated by the cross) of worn surfaces of the PFPE grease - lubricated 2Cr13 steel disks after sliding time of 20 min under normal load of 70 N and sliding velocity of 1.6 m/s in vacuum

图4 法向载荷 70 N 与滑动速度 1.6 m/s 条件下滑动时间

为 20 min 时 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢盘试样的磨损表面 SEM 形貌与不同区域的 EDS 谱图

条件下滑动时间为 20 min 时 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢盘试样的磨损表面形貌及不同区域的 EDS 谱图. 结合图 3 分析可知: 滑动时间为 20 min 时 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副的磨损过程处于初期的跑合阶段. 由图 4(a) 可知: 盘试样磨损表面的润滑脂由原始的乳白色变为黑色, 而磨痕边缘的润滑脂由原始的乳白色变为灰色. 从图 4(b) 可以看出: 2Cr13 钢盘试样的原始加工表面的特征仍能够被观察到, 这说明脂润滑 2Cr13 钢在该磨损阶段内只发生了轻微的磨损. 另外, 磨损表面部分区域被抛光, 且被抛光的表面存在着大量的腐蚀坑, 如图 4(b) 所示. 对 2Cr13 钢盘磨损表面不同微区 A 和 B 进行 EDS 分析表明: A 微区和 B 微区的 EDS 谱中均出现了与润滑脂成份相同的 F 元素, 如图 4(c~d) 所示. 这说明磨损表面均存在着一层润滑膜. 但不同区域 F 元素的相对含量不同, 说明磨损表面不同区域润滑膜的厚度不同. 润滑膜的形成对摩擦副的两个接触表面

起到了保护作用, 避免了两个接触表面的直接接触, 因此, 在图 4(a) 中观察到了 2Cr13 钢盘试样的原始加工表面.

图 5 为法向载荷 70 N 与滑动速度 1.6 m/s 条件下, 当滑动时间为 20 min 时脂润滑 2Cr13 钢销试样的磨损表面形貌. 由图 5 可知: 销试样磨损表面比较光滑, 但表面布满了腐蚀坑, 这些腐蚀坑的出现预示着润滑脂与磨损表面发生了摩擦化学反应, 有待于进一步分析. 上述分析表明, 处于跑合阶段 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副的磨损机制具有微切削和轻微腐蚀的特征.

图 6 示出了法向载荷 70 N 与滑动速度 1.6 m/s 条件下滑动时间为 360 min 脂润滑 2Cr13 钢盘试样的磨损表面形貌及不同区域的 EDS 谱图. 结合图 3 分析可知: 滑动时间为 360 min 时 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副的磨损过程处于相对稳定阶段. 通过观察发现, 处于此阶段时磨损表面内及磨损表面

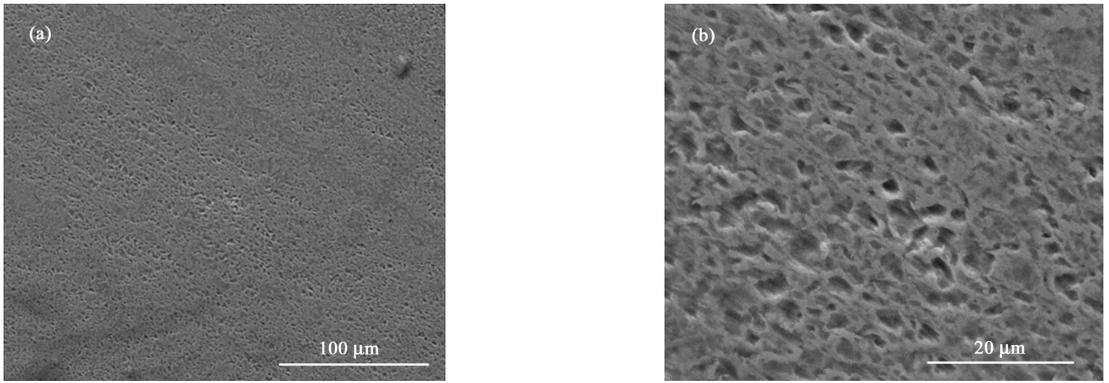
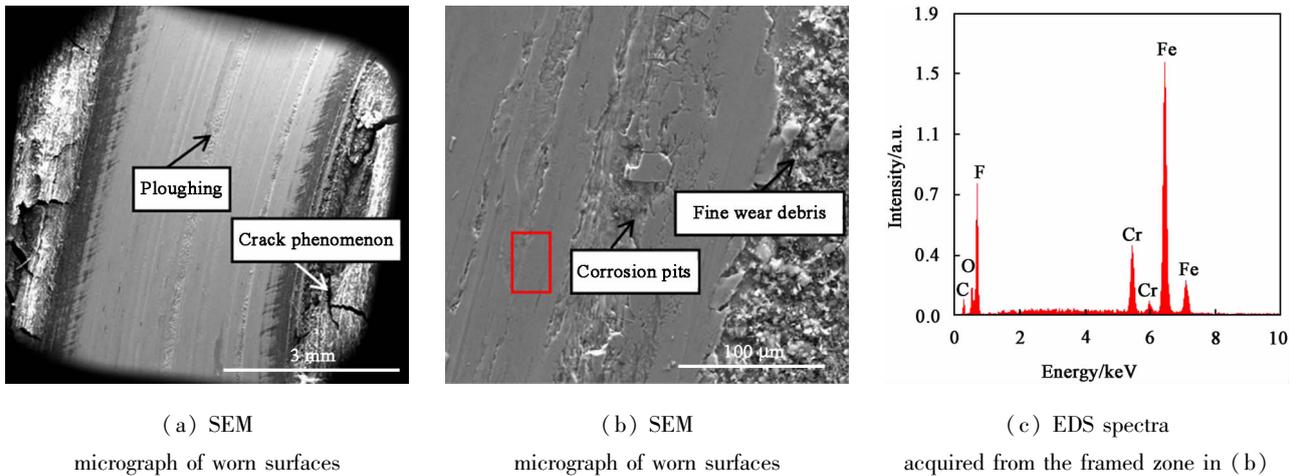


Fig. 5 SEM micrographs showing worn surfaces of the PFPE grease – lubricated 2Cr13 steel pin after sliding time of 20 min under a normal load of 70 N and a sliding velocity of 1.6 m/s in vacuum

图 5 法向载荷 70 N 与滑动速度 1.6 m/s 条件下滑动时间为 20 min 时脂润滑 2Cr13 钢销试样的磨损表面形貌



(a) SEM micrograph of worn surfaces (b) SEM micrograph of worn surfaces (c) EDS spectra acquired from the framed zone in (b)

Fig. 6 SEM micrographs and EDS spectra acquired from the framed zone in (b) of worn surfaces of the PFPE grease – lubricated 2Cr13 steel disks after sliding time of 360 min under a normal load of 70 N and a sliding velocity of 1.6 m/s in vacuum

图 6 法向载荷 70 N 与滑动速度 1.6 m/s 条件下滑动时间 360 min 时盘试样的磨损表面形貌照片及与微区域的 EDS 谱图

边缘的润滑脂完全变为黑色. 值得注意的是, 分布在边缘处的黑色润滑脂出现了明显的“龟裂”现象, 如图 6(a) 所示. 这可能是由于摩擦磨损过程中, 摩擦热过高使润滑脂的基础油大量挥发所形成的. 对比图 4(a) 和图 6(a) 可知: 随着滑动时间的延长, 盘试样的磨痕宽度明显增加, 且原始加工表面已经消失. 由图 6(a) 和 (b) 可知: 磨损表面较为光滑, 但存在着较深的犁沟且犁沟内堆积着大量的细小磨屑. 从图 6(b) 还可以看出: 磨损表面局部区域出现材料的轻度剥落. 另外, 磨损表面局部区域还出现了疲劳裂纹和大量的腐蚀坑, 局部轻度剥落的产生是由于疲劳裂纹的扩展和桥联导致的, 存在着裂纹, 裂纹的联合导致材料的剥落. 对光滑的磨损表面(红框区域)进行 EDS 分析表明仍有润滑膜存在, 如图 6(c) 所示.

图 7 为法向载荷 70 N 与滑动速度 1.6 m/s 条件下, 当滑动时间为 360 min 时 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢销试样的磨损表面形貌. 由图 7 可见: 销试样的磨损表面尽管较为光滑, 但表面存在着大量的腐蚀坑, 腐蚀坑之间彼此相互联结, 形成类似于深划痕的形貌, 且平行于滑动方向成排分布, 这说明脂润滑销试样的磨损表面在摩擦磨损过程中发生了严重的腐蚀磨损.

图 8 给出了法向载荷 70 N 和滑动速度 1.6 m/s 条件下达到寿命极限时脂润滑 2Cr13 盘试样的磨损表面形貌照片. 从图 8(a) 中可以看出: 盘试样磨损表面发生严重的塑性变形且存在着宽的犁沟. 磨损表面还出现了严重局部剥落的现象, 如图 8(b) 所示. 对比图 6(b) 和图 8(b) 可知: 达到寿命极限时润

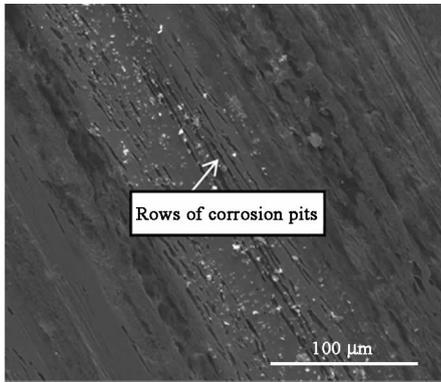


Fig. 7 SEM micrograph showing worn surfaces of the PFPE grease-lubricated 2Cr13 steel pin after sliding time of 360 min under a normal load of 70 N and a sliding velocity of 1.6 m/s in vacuum

图7 法向载荷 70 N 与滑动速度 1.6 m/s 条件下滑动时间 360 min 时销试样的磨损表面形貌

滑脂 2Cr13 盘试样的磨损表面存在的腐蚀坑数量明显减少. 这是由于脂润滑摩擦副达到寿命极限时两接触表面之间存在的润滑脂极少, 不能大面积腐蚀表面, 且在稳定阶段内所产生的大量腐蚀坑在达到寿命极限时已被磨损掉. 仔细观察发现, PFPE 脂润

滑 2Cr13 钢的磨损表面出现了在干滑动情况下钢磨损表面经常出现的“类刻度状”形貌, 如图 8(c) 所示. 这种“类刻度状”形貌的出现说明脂润滑 2Cr13 钢盘试样的磨损表面出现了干摩擦并存在着严重的黏着磨损. 因此, 相应地, 在对摩擦副试样的磨损表面上观察到了材料黏着和大量细小磨屑, 如图 9 所示.

综合上述分析可知, 真空中 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副在摩擦磨损过程中磨损机制是动态变化的复杂过程. 随着滑动时间的增加, 由微切削磨损、轻微腐蚀磨损向严重腐蚀磨损、轻度局部剥落继续向严重黏着磨损和局部剥落等严重的复合磨损转变. 达到寿命极限时的磨损机制为严重的复合磨损, 主要涉及严重黏着磨损和局部剥落等.

### 2.3 摩擦磨损后 PFPE 润滑脂的结构与成分分析

图 10 为真空中滑动速度 1.6 m/s 与法向载荷 70 N 在不同滑动时间条件下磨痕处变为黑色的润滑脂的 FTIR 图谱. 通常情况下, 在真空摩擦过程中全氟聚醚润滑剂降解的典型产物羟基的特征吸收带位于  $3\ 000 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  之间, 羰基的特征吸收带位于  $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$  左右<sup>[18-19]</sup>. 由图 10 可见: 在不同滑动时间条件下, 摩擦磨损后变为黑色的润滑脂 FTIR

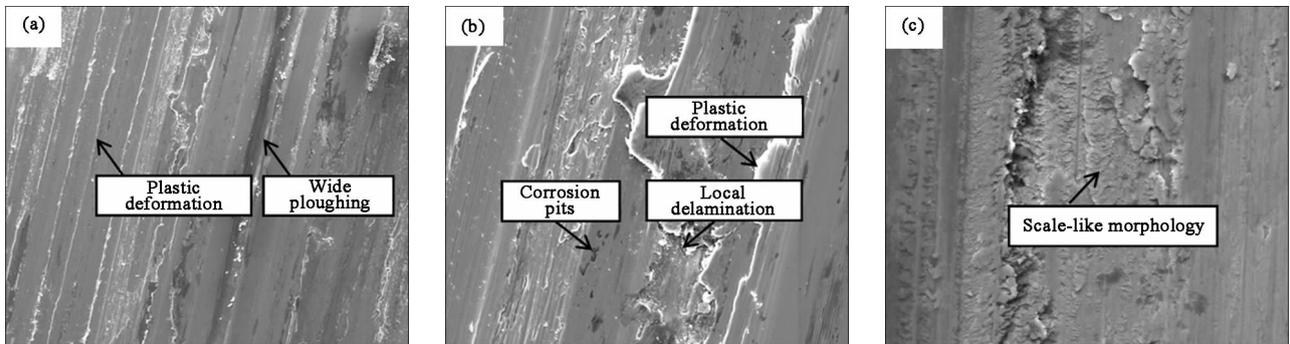


Fig. 8 SEM micrographs showing worn surfaces of the PFPE grease-lubricated 2Cr13 steel disk after lifetime under a normal load of 70 N and a sliding velocity of 1.6 m/s in vacuum

图8 法向载荷 70 N 和滑动速度 1.6 m/s 条件下达到寿命极限时 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢盘试样的磨损表面形貌

谱图均未出现这两种特征峰, 这说明变为黑色的润滑脂没有或者极少量发生化学变化. 由此可推知, 润滑脂在摩擦磨损过程中变为黑色的原因是由于 2Cr13 钢的细小磨屑粒子混入白色润滑脂导致的. 另一方面, 由图 10 可见: 在不同滑动时间条件下, 变为黑色的润滑脂的特征吸收峰位置未发生变化, 位于  $1\ 051$ 、 $1\ 142$  和  $1\ 188\ \text{cm}^{-1}$  附近均有 3 条极强的吸收谱带. 位于  $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$  特征吸收峰是基础油中 C—O—C 的伸缩振动峰, 位于  $1\ 142$  和  $1\ 188\ \text{cm}^{-1}$  附近的特征吸收峰是基础油和增稠剂中—CF<sub>2</sub> 的伸

缩振动峰<sup>[20]</sup>. 值得注意的是, 在不同滑动时间条件下, 位于  $1\ 051$ 、 $1\ 142$  和  $1\ 188\ \text{cm}^{-1}$  附近的特征吸收峰相对强度发生明显的改变. 随着滑动时间的增加, 位于  $1\ 051\ \text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰强度与位于  $1\ 142$  和  $1\ 188\ \text{cm}^{-1}$  附近吸收峰强度的比值分别降低. 这表明在不同滑动时间条件下, 摩擦磨损后变为黑色的润滑脂中基础油和增稠剂的相对比例发生变化, 即增稠剂的相对含量增强, 而基础油则减少. 为了进一步分析不同滑动时间条件下 PFPE 润滑脂的成分变化, 对在不同滑动时间条件下变为黑色的脂润滑取

样进行 XPS 分析,结果表明在所试验的不同滑动时间条件下,变为黑色润滑脂的各元素的 XPS 谱线均与未使用的润滑脂的 XPS 谱线相同. 这进一步说明 PFPE 润滑脂在不同摩擦磨损过程没有或者极少量发生化学变化.

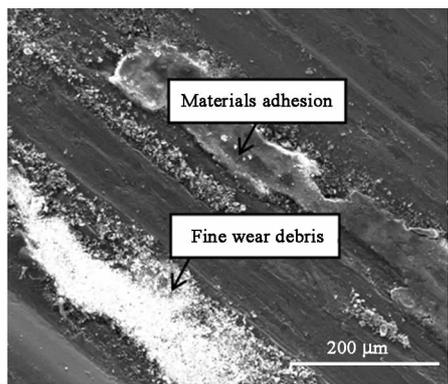


Fig. 9 SEM micrograph showing worn surfaces of the PFPE grease-lubricated 2Cr13 steel pin after lifetime under a normal load of 70 N and a sliding velocity of 1.6 m/s in vacuum

图 9 法向载荷 70 N 和滑动速度 1.6 m/s 条件下达到寿命极限时脂润滑 2Cr13 钢销试样的磨损表面形貌照片

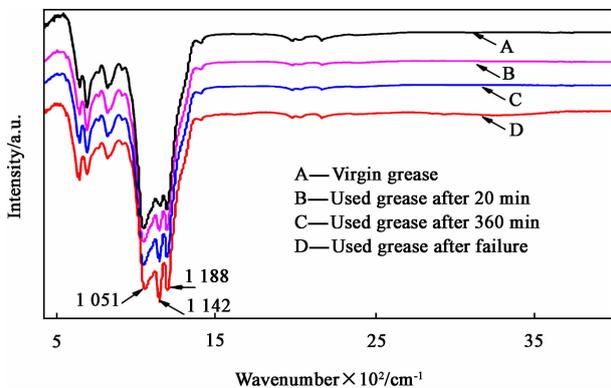


Fig. 10 FTIR spectra of the virgin and used grease taken from worn surfaces of 2Cr13 disks after different sliding time under a normal load of 70 N and a sliding velocity of 1.6 m/s in vacuum

图 10 在法向载荷 70 N 与滑动速度 1.6 m/s 试验条件下 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢在不同滑动时间时变为黑色的润滑脂的 FTIR 图谱

### 2.4 脂润滑 2Cr13 钢的真空磨损表面 XPS 分析

为了考察 PFPE 润滑脂与 2Cr13 钢表面在真空摩擦过程中的摩擦化学反应,对在不同滑动时间条件下经过清洗的 2Cr13 钢磨损表面进行 XPS 分析. 图 11 示出了不同滑动时间条件下经过清洗的

2Cr13 钢磨损表面的几种典型元素的 XPS 谱,包括 F1s、C1s 和 O1s 谱. 表 1 列出了图 11 中各元素特征峰的结合能及所对应的化学态. 由图 11(a) 可以看出:磨损表面上氟元素的 F1s 谱线存在两个特征峰. 较高结合能 689.3 eV 处的特征峰与原始油脂的相同,对应于氟与碳(C—F)的结合能<sup>[21-22]</sup>;而在较低结合能 685.3 eV 处出现了新的特征峰,对应于金属氟化物 FeF<sub>3</sub> 的结合能<sup>[23-24]</sup>. 与原始润滑脂相比,

表 1 脂润滑时 2Cr13 钢磨损表面典型元素的结合能及所对应的化学态

Table 1 Binding energies and chemical states of typical elements on the worn surfaces of 2Cr13 steel lubricated with PFPE grease

Element	Binding energy/eV	Chemical state
F1s spectra:		
F <sup>a</sup>	689.3	Fluorinated carbon
F <sup>b</sup>	684.6	Metal fluoride
O1s spectra:		
O <sup>a</sup>	536.0	CF <sub>3</sub> O(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (CF <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> CF <sub>3</sub>
O <sup>b</sup>	533.3	O—H
O <sup>c</sup>	531.6	>C=O
O <sup>d</sup>	530.0	Iron oxide
C1s spectra:		
C <sup>a</sup>	294.8	O—CF <sub>2</sub> —O
C <sup>b</sup>	293.4	O—CF <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> —O
C <sup>c</sup>	292.2	(—CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> —) <sub>n</sub>
C <sup>d</sup>	288.6	>C=O
C <sup>e</sup>	286.5	C—O
C <sup>f</sup>	284.6	Contaminated carbon

XPS 的 C1s 谱在 288.6 eV 处出现了新特征峰,并在 O1s 谱的 531.6 eV 处也恰好出现了特征峰,分别如图 11(b~c)所示. 由此可推知,在磨损表面上形成了 C=O. 值得注意的是, O1s 谱在 533.3 eV 处存在特征峰,说明形成了 O—H. 因此,根据上述 XPS 分析结果可知:润滑脂与 2Cr13 钢磨损表面在真空摩擦磨损过程中发生了化学反应,并生成 FeF<sub>3</sub>. FeF<sub>3</sub> 属于路易斯酸性物质,具有催化作用,可促进 PFPE 润滑脂降解. 综合上述对摩擦磨损后的 PFPE 润滑脂的 FTIR 和 XPS 分析表明:摩擦磨损后的润滑脂并未发生明显的化学降解反应,这说明润滑脂与 2Cr13 钢磨损表面在真空摩擦磨损过程中发生化学反应所生成的 FeF<sub>3</sub> 较少,不足以使 PFPE 润滑脂降解.

### 3 结论

a. 在真空摩擦磨损试验条件下,PFPE 脂润滑

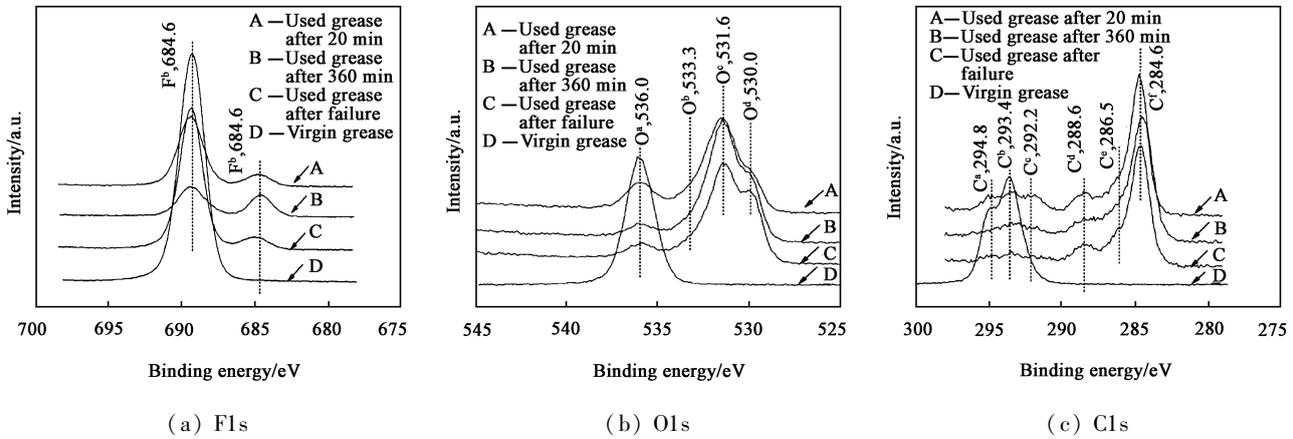


Fig. 11 XPS spectra for worn surfaces of the cleaned 2Cr13 disks lubricated with PFPE grease after different sliding time in vacuum

图 11 在不同滑动时间条件下经过清洗的真空中 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢磨损表面上典型元素的 XPS 图谱

2Cr13 钢摩擦副的摩擦全过程包括明显的跑合阶段、相对稳定阶段及突然迅速增加阶段。

b. 真空中 PFPE 脂润滑 2Cr13 钢摩擦副在摩擦磨损过程中磨损机制是动态变化的复杂过程。随着滑动时间的增加,由微切削磨损、轻微腐蚀磨损向严重腐蚀磨损、轻度局部剥落继续向严重黏着磨损、严重局部剥落的严重复合磨损转变。

c. 在本文所涉及的摩擦磨损试验条件下,PFPE 润滑脂在摩擦磨损过程中主要发生物理退化,即润滑脂中的基础油与增稠剂之间的配比发生了变化,增稠剂的相对含量增强,基础油的相对含量减少。在真空摩擦磨损过程中 PFPE 润滑脂与 2Cr13 钢之间可发生化学反应,并有  $\text{FeF}_3$  生成。但所生成的  $\text{FeF}_3$  量较少,不足以使 PFPE 润滑脂发生化学降解。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Krantz T, Oswald F, Handschuh R. Wear of spur gears having a sithering motion and lubricated with a perfluorinated polyether grease [ R ]. NASA/TM - 2007 - 215008.
- [ 2 ] Morales W, Street K W Jr, Zaretsky E V. Performance and analysis of perfluoropolyalkyl ether grease used on space shuttle actuators - a case study [ J ]. Tribology Transactions, 2012, 55: 77 - 85.
- [ 3 ] Ohno N, Komiya H, Mia S, *et al.* Bearing fatigue life tests in advanced base oil and grease for space applications [ J ]. Tribology Transactions, 2009, 52: 114 - 120.
- [ 4 ] Carre D J. The performance of perfluoropolyether oils under boundary lubrication conditions [ J ]. STLE Transactions. 1987, 31: 437 - 441.
- [ 5 ] Gschwender L J, Snyder C E, Massey M Jr, *et al.* Improved liquid/grease lubricants for space mechanisms [ J ]. Lubrication Engineering, 2000, 56(12): 25 - 31.
- [ 6 ] Masuko M, Fujinami I, Okabe H. Lubrication performance of perfluoropolyalkylethers under high vacuum [ J ]. Wear, 1992, 159: 249 - 256.
- [ 7 ] Hayashida K, Yamamoto K, Nishimura M. Wear and degradation characteristics of perfluoroalkylpolyethers ( PFPEs ) in high vacuum [ J ]. Tribology Transactions, 1994, 37(1): 196 - 200.
- [ 8 ] Braza J, Jansen M J, Jones W R Jr. Lubricated bearing lifetimes of a multiply alkylated cyclopentane and a linear perfluoro - polyether fluid in oscillatory motion at elevated temperatures in ultrahigh vacuum [ R ]. NASA/CR - 2009 - 215637.
- [ 9 ] Buttery M. An evaluation of liquid, solid, and grease lubricants for space mechanisms using a spiral orbit tribometer [ R ]. NASA/CP - 2010 - 216272.
- [ 10 ] Marchetti M, Jones W R Jr, Sicre J. Relative lifetimes of MAPLUB? greases for space applications [ R ]. NASA/TM - 2002 - 211875.
- [ 11 ] Marchetti M, Jones W R Jr, Street K W, *et al.* Preliminary evaluation of greases for space mechanisms using a vacuum spiral orbit tribometer [ R ]. NASA/TM - 2001 - 211157.
- [ 12 ] Carre D J. Perfluoropolyether lubricants under conditions: iron catalysis of lubricant degradation [ J ]. Journal of Synthetic Lubrication, 1989, 6(1): 3 - 15.
- [ 13 ] Li X H, Liu J K, Wang S. Transmission performance test of harmonic gear lubricated with 601EF grease under vacuum thermal cycling environment [ J ]. Spacecraft Environment Engineering, 2011, 28(5): 450 - 453 ( in Chinese ) [ 李晓辉, 刘继奎, 王术. 601EF 脂润滑谐波减速器真空传动性能试验研究 [ J ]. 航天器环境工程, 2011, 28(5): 450 - 453 ].
- [ 14 ] Yang J Q, Liu Y, Li X J, *et al.* The effect of velocity and load on the tribological behavior of the plasma - nitrated layer on 2Cr13 steel under grease - lubricated condition in vacuum [ J ]. Tribology, 2013, 33(1): 70 - 77 ( in Chinese ) [ 杨剑群, 刘勇, 李兴冀, 等. 速度和载荷对脂润滑 2Cr13 钢离子渗氮层摩擦学行为的影响 [ J ]. 摩擦学学报, 2013, 33(1): 70 - 77 ].
- [ 15 ] Li B, Li R X. Transmission behaviors and tribological properties

- of the solid and grease lubricated harmonic drivers at overload condition[J]. *Tribology*,2011,5(3):216-220 (in Chinese) [李波,李瑞祥. 超载条件下空间润滑谐波减速器传动性能及摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*,2011,5(3):216-220].
- [16] Sang R P, Zhou H, Zhang K F, *et al.* Research on space tribological behavior of nano-modification grease lubricant[J]. *Lubrication Engineering*,2010,35(8):63-66(in Chinese)[桑瑞鹏,周晖,张凯峰,等. 纳米改性油脂润滑材料的空间摩擦学性能[J]. *润滑与密封*,2010,35(8):63-66].
- [17] Jason H, Kiel D. Evaluation of perfluoropolyether lubricant lifetime in the high stress and high stress-cycle regime for Mars applications [R]. Proceedings of the 39th Aerospace Mechanisms Symposium, NASA Marshall Space Flight Center, May 7-9,2008:69-82.
- [18] Novotny V J, Pan X H, Bhatia C S. Tribochemistry at lubricated interfaces[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1994,12:2 879-2 886.
- [19] Karis T E, Novotny V J, Johnson R D. Mechanical scission of perfluoropolyethers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993,50:1 357-1 368.
- [20] Pacansky J, Waltman R J, Wang C. Irradiation of poly(perfluoropropylene oxide) by a 175 kV electron beam: the formation and hydrolysis of acid fluoride groups[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*,1986,32: 283-297.
- [21] Moulder J F, Hammond J S, Smith K L. Using angle resolved ESCA to characterize winchester disks [J]. *Applied Surface Science*,1986,25: 446-454.
- [22] Herrera-Fierro P, Masuko M, Jones W R Jr, *et al.* XPS analysis of 440C steel surfaces lubricated with perfluoropolyethers under sliding conditions in high vacuum [R]. NASA/TM-1994-106548.
- [23] Carre D J. Perfluoropolyether lubricants under conditions: iron catalysis of lubricant degradation [J]. *Journal Synthetic Lubrication*,1989,6(1):3-15.
- [24] Carre D J. Perfluoropolyalkylether oil degradation: inference of FeF<sub>3</sub> formation on steel surfaces under boundary conditions[J]. *ASLE Transactions*,1986,29(2):121-125.