

# (Ca,Mg)-Sialon 陶瓷在多元醇及 多元醇水溶液润滑下的摩擦学性能\*

张文光 刘惠文 刘维民 薛群基

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放实验室)

张 骋 王佩玲 孙维莹

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

**摘 要** 与干摩时相比,三种醇的水溶液都降低了(Ca, Mg)-Sialon 陶瓷 / GCr15 的摩擦系数,但都不同程度地增加了陶瓷的磨损体积. 所有醇都降低了(Ca, Mg)-Sialon 陶瓷 / GCr15 的摩擦系数及(Ca, Mg)-Sialon 陶瓷的磨损体积;在乙二醇润滑下(Ca, Mg)-Sialon 陶瓷 / GCr15 表现出最低的摩擦系数(0.06);(Ca, Mg)-Sialon 陶瓷在四种醇润滑下,磨损体积由大到小的顺序为:乙二醇, 1,4-丁二醇, 1,3-丁二醇, 丙三醇. 醇的碳链越长,羟基数目越多,陶瓷的磨损体积越小. 所有润滑剂都使得陶瓷磨损表面变得异常光滑,其中醇的效果更明显. 在醇与陶瓷表面之间发生了摩擦化学反应,在陶瓷表面形成的减摩抗磨膜降低了摩擦系数和磨损体积.

**关键词** (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷 多元醇及醇溶液 摩擦 磨损 润滑

**分类号** TB32

## TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF (Ca, Mg)-SIALON LUBRICATED BY POLYOLS AND POLYOLS WATER SOLUTIONS

ZHANG Wenguang\*\* LIU Huiwen LIU Weimin XUE Qunji

(Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,  
The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

ZHANG Cheng WANG Peiling SUN Weiyang

(Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences)

**ABSTRACT** Compared with dry sliding, all polyols solutions reduce the friction coefficient, but increase its wear volume. In polyols solutions, water acts as the major lubricant, which increased

\* 国家自然科学基金资助项目 59702001 和中国科学院资助项目 KJ952-51509. 1997年10月5日收到初稿;  
1999年3月29日收到修改稿

本文联系人: 张文光, 兰州市 730000, 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放实验室

\*\* To whom correspondence should be addressed

the wear volume of (Ca, Mg)-Sialon due to corrosion wear. The polyols not only reduce the friction coefficient significantly but also reduce the wear volume of (Ca, Mg)-Sialon apparently (1~2 order), the lowest friction coefficient of 0.06 can be approached when lubricated by ethanediol. The order of wear volume of (Ca, Mg)-Sialon in four different polyols is as follows: ethanediol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, propanetriol. The longer the carbon chains and/or the more the number of hydroxy, the smaller the wear volume of (Ca, Mg)-Sialon. All of these lubricants made the wear tract of (Ca, Mg)-Sialon quite smoother, especially under polyols lubrication. FT-IR analysis shows that tribochemical reactions between (Ca, Mg)-Sialon and polyols led to the formation of anti-wear and friction-reducing tribo-film, which in turn reduce the wear volume and friction coefficient of (Ca, Mg)-Sialon.

**KEY WORDS** (Ca, Mg)-Sialon, polyols and polyols solutions, friction, wear, lubrication

新型结构陶瓷材料的摩擦系数和磨损率都比较高, 寻求适合于陶瓷材料的润滑技术和润滑剂已成为目前陶瓷摩擦学研究的重点。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  在一元醇润滑下发生了复杂的摩擦化学反应, 生成了摩擦聚合物, 降低了陶瓷的摩擦和磨损<sup>[1,2]</sup>。在多元醇润滑下, 羟基(-OH)数目增加可显著降低  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层的摩擦系数和磨损率<sup>[3]</sup>。不同浓度的乙二醇水溶液对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - 高速钢摩擦副有不同的减摩抗磨效果<sup>[4]</sup>。Sialon 陶瓷作为一种优异的工程材料有许多应用, 但同其它工程陶瓷材料一样, 加工难题和较高的摩擦系数和磨损率限制了它的应用范围<sup>[5,6]</sup>。本文选择可能对其有润滑及化学抛光效果的多元醇及多元醇溶液作为润滑介质, 考察其对 (Ca,Mg)-Sialon 陶瓷摩擦学性能的影响。

## 1 实 验 方 法

试验用 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷的尺寸为 19mm×19mm×4mm, 表面粗糙度为 0.13 $\mu\text{m}$ 。对偶试样选用直径 10mm 的 GCr15 轴承钢球, 硬度为 HRc=59~63, 表面粗糙度为 0.01 $\mu\text{m}$ 。(Ca, Mg)-Sialon 陶瓷的物理机械性能见表 1。

试验中使用的多元醇有乙二醇、丙三醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇以及聚乙二醇, 均为分析纯试剂, 多元醇溶液分别为质量分数为 5% 的乙二醇、丙三醇以及聚乙二醇加入蒸馏水配制而成。

表 1 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷的物理机械性能

Table 1 Physical and mechanical properties of (Ca, Mg)-Sialon

Density/g·cm <sup>-3</sup>	Porosity/%	Hardness/HV	Fracture toughness $K_{1C}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
3.20	0.49	2021	5.5

摩擦磨损试验在 SRV 摩擦磨损试验机上进行。采用球盘接触、往复运动的形式进行摩擦学性能评价, 振幅和频率分别为 1mm 和 25Hz。法向载荷在 20~120N 范围内选择。干摩擦试验的气氛为 RH43%~56% 的空气, 所有的摩擦磨损试验均在室温下进行, 试验持续时间为 25min。试验前, 所有试样在丙酮溶液中超声清洗 15min, 然后用热风吹干。

用光学显微镜测量 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷试块的磨痕长度, 用表面轮廓仪测定试块磨痕形貌, 进而计算磨损体积。

用傅里叶变换反射红外谱 (FT-IR) 分析磨痕表面的摩擦化学反应产物. 用 EPM-810 型电子探针 (EPMA) 对陶瓷试块磨损表面的形貌及元素面分布进行了分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 (Ca, Mg)-Sialon 在醇溶液润滑下的摩擦磨损特性

图 1 给出了 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷在醇溶液润滑下的摩擦系数  $\mu$  与时间  $t$  的关系. 它表明与干摩时相比, 三种醇溶液都降低了 (Ca,Mg)-Sialon 陶瓷 /GCr15 的摩擦系数. 图 1 还表明,

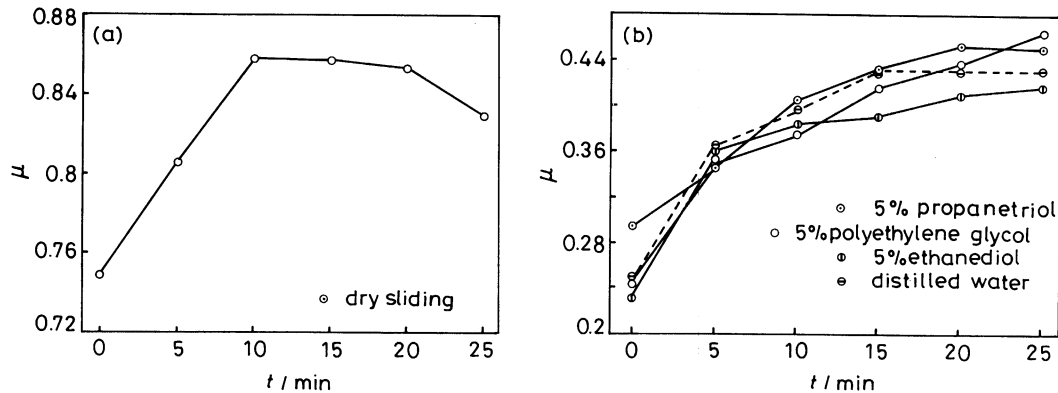


图 1 (Ca, Mg)-Sialon 在醇溶液润滑下的摩擦系数  $\mu$  与时间  $t$  的关系

Fig.1 Friction coefficient  $\mu$  of (Ca, Mg)-Sialon lubricated by water and polyol solutions vs time

在三种醇的水溶液及水润滑下, (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷 /GCr15 具有相近的摩擦系数值, 这可能是因为醇的含量太少, 水作为润滑剂而起主要作用所致.

图 2 给出了 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷在醇的水溶液 (质量分数 5%) 润滑下的磨损量与载荷的关系, 与干摩时相比, 醇溶液和水增大了陶瓷的磨损体积. 图 2 还表明, 随着载荷的增加, 在所有介质中, 陶瓷的磨损体积都呈现出递增趋势, 这是因为载荷增加加剧了应力诱发的磨损; 三种醇的水溶液都不同程度的增加了陶瓷的磨损, 可能是因为水同陶瓷表面发生了摩擦化学反应<sup>[7]</sup>, 从而造成化学腐蚀磨损导致陶瓷磨损增加. 尽管醇的水溶液增加了 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷的磨损体积, 但此时陶瓷磨损表面变得十分光滑, 这说明醇溶液表现出了一定的化学抛光效果.

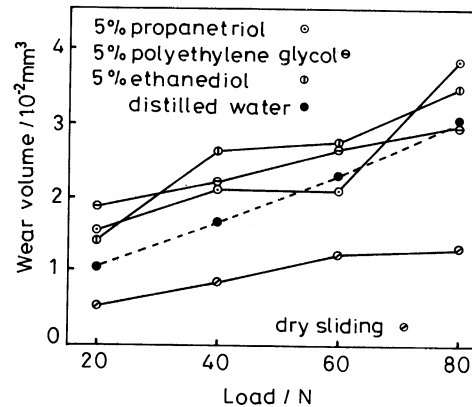


图 2 (Ca, Mg)-Sialon 在醇的水溶液润滑下的磨损量与载荷的关系

Fig.2 Wear volume of (Ca, Mg)-Sialon lubricated by water and polyol solutions vs load

## 2.2 (Ca, Mg)-Sialon 在醇润滑下的摩擦磨损特性

与干摩时相比, 所有多元醇都很大程度地降低了摩擦副的摩擦系数(图 3)。其中, 在乙二醇、1,3-丁二醇以及1,4-丁二醇润滑下, (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷/GCr15 在试验开始时都具有较高的摩擦系数, 但随着试验的进行, 其摩擦系数都有不同程度的降低; 与前三者不同, 丙三醇在试验开始时就具有较低的摩擦系数, 随着试验的进行, 摩擦系数略有增加, 并逐渐达到一稳定值。试验相对稳定后, 在所有四种醇中, 乙二醇表现出最低的摩擦系数值, 为 0.06。此外, 图 3 还表明, 在整个试验过程中, 1,3-丁二醇以及1,4-丁二醇具有相近的摩擦系数值并表现出相同的变化趋势, 这可能是因为它们具有相似的分子结构所致; 而在丙三醇润滑下, 摩擦系数的变化趋势与前三者明显不同, 可能是因为丙三醇为三元醇, 而其它三者皆为二元醇的缘故。在碳链链长相差不大的情况下, 羟基的数目可能比分子的链长对陶瓷摩擦系数有更显著的影响。

比较图 1 和图 3 容易看出, 在多元醇及醇的水溶液润滑下, 摩擦系数随时间变化表现出完全不同的趋势, 这是因为在醇溶液润滑下, 水作为主要的润滑剂起作用, 造成一定程度的化学腐蚀磨损, 导致晶粒脱落而使得摩擦系数随时间缓慢增加<sup>[7]</sup>, 而在醇润滑下, 随着试验进行, 在陶瓷表面可能生成了摩擦化学反应膜, 随着反应膜的加厚, 摩擦系数不断降低, 并达到一相对稳定值。

参照图 2, 由图 4 可以看出, 与干摩时相比, 在多元醇润滑下 Sialon 陶瓷的磨损体积降低了 1~2 个数量级, (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷在四种醇润滑下, 磨损体积由大到小的顺序为: 乙二醇, 1,4-丁二醇, 1,3-丁二醇, 丙三醇, 在丙三醇润滑下, 当载荷值较小 (~60N) 时, 陶瓷的磨损量极小, 以致不能用轮廓仪精确测量。在多元醇润滑下, 随着载荷的增加, 陶瓷的磨损量都有不同程度的增加, 而在丙三醇润滑下, 磨损体积变化不大; 其中, 在 1,4-丁二醇及 1,3-丁二醇润滑下, 陶瓷磨损量的变化趋势非常相似, 并具有相近的磨损量值, 这也应归因于二者具有相似的分子结构; 与 1,4-丁二醇及 1,3-丁二醇相比, 乙二醇较大的磨损量归因于其较短的碳链; 而

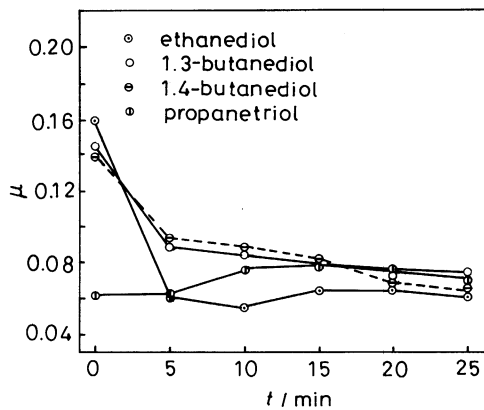


图 3 (Ca, Mg)-Sialon 在多元醇润滑下的摩擦系数  $\mu$  与时间  $t$  的关系

Fig.3 Friction coefficient  $\mu$  of (Ca, Mg)-Sialon lubricated by polyols vs time  $t$

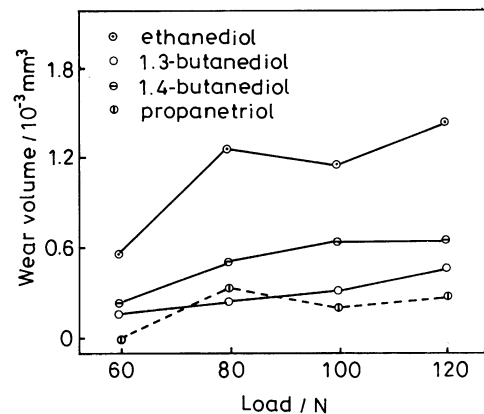


图 4 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷在醇润滑下的磨损量与载荷的关系

Fig.4 Wear volume of (Ca, Mg)-Sialon lubricated by polyols vs load

丙三醇较小的磨损量是因为丙三醇带有三个羟基,从而可以更强的吸附在陶瓷表面,并与之反应生成一层润滑膜.

### 2.3 FT-IR 分析

FT-IR 分析结果表明,在所有润滑剂润滑下磨损表面都没有新的红外峰出现,而只有一个主要的红外吸收峰.在醇水溶液润滑下,主要红外吸收峰的峰位几乎没有变化,这说明在醇水溶液润滑下,陶瓷表面同醇之间可能只有极弱的摩擦化学反应发生;而在醇润滑下,红外吸收峰发生明显的位移,并且对于四种醇润滑,位移值相近,这说明在四种醇润滑下,醇与陶瓷表面发生了类似的摩擦化学反应,生成了类似的化合物;根据标准红外谱可知,与  $1172.24\sim 1179.55\text{cm}^{-1}$  相应的红外吸收峰最有可能是 Si-O-R 的振动<sup>[8]</sup>.这表明 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷表面同醇发生的摩擦化学反应生成了烷氧基硅,或聚烷氧基硅,大大降低了 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷/GCr15 的摩擦系数和 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷的磨损体积;而在醇的水溶液润滑下,尽管醇也能同陶瓷表面发生摩擦化学反应,由于其含量很少,不能在陶瓷表面形成完整牢固的反应膜以减小陶瓷的磨损,相反,却因水的化学腐蚀增加了陶瓷的磨损体积.由此可以看出,使用多元醇溶液时,摩擦化学反应既可以降低陶瓷的摩擦和磨损,也可以增加陶瓷的摩擦和磨损,为了获得理想的润滑效果,必须理解摩擦化学反应的机理,在此基础上进行润滑剂的分子设计,实现对 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷的有效润滑.

表 2 醇及醇的水溶液润滑下 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷磨损表面主要红外吸收峰的波数  
Table 2 Wave numbers of major IR peaks on different worn surfaces of (Ca, Mg)-Sialon

	Original surface	Polyols				Solutions		
		Ethanediol	1.3-butanediol	1.4-butanediol	Propanetriol	A	B	C
Wave-number $\sigma$	1168.21	1172.24	1179.55	1177.65	1177.67	1168.07	1168.07	1166.13
Wave-number shift $\Delta\sigma$		4.03	11.34	9.44	9.46	-0.14	-0.14	-2.08

A: polyethylene glycol; B: ethanediol; C: propanetriol

### 2.4 EPMA 分析

摩擦副在水及多元醇溶液润滑下的磨痕形貌及 Fe 元素分布如图 5 所示.在蒸馏水润滑下,陶瓷磨痕表面有均匀而光滑的犁沟,铁在陶瓷表面只有少量的粘附(图 5a,b),这是因为陶瓷表面主要发生了摩擦化学致磨损<sup>[7]</sup>.而在 5% 的乙二醇及聚乙二醇溶液润滑下,陶瓷磨痕表面有大量的金属铁化合物的转移,特别是在聚乙二醇溶液润滑下陶瓷磨痕表面存在因化学腐蚀导致陶瓷晶粒脱落而形成的蚀坑(图 5c~f).由此可以认为,多元醇加入蒸馏水后加重了水的化学腐蚀磨损,并促进金属化合物向陶瓷表面转移,转移物脱落可能会产生大的磨粒,造成磨粒磨损.以上两者可能是多元醇溶液与蒸馏水相比增加了 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷磨损体积的原因.

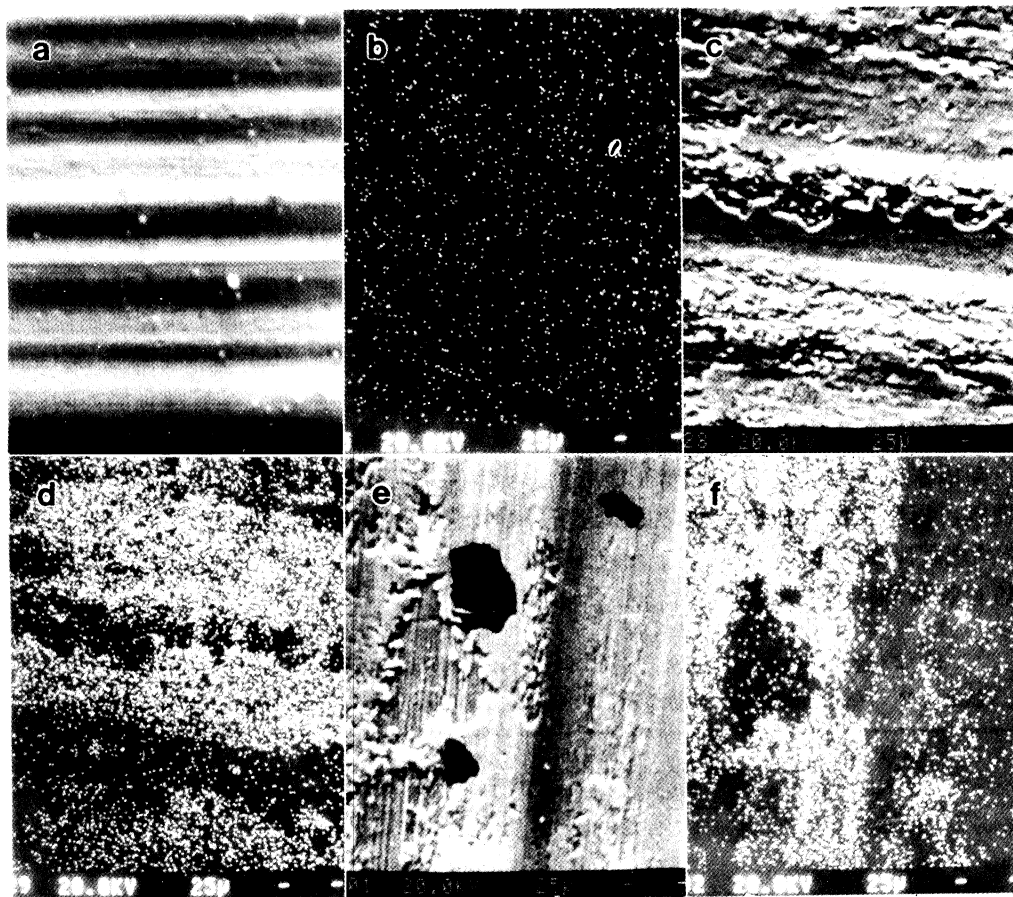


图 5 (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷在水及多元醇溶液润滑下磨痕表面的 SEM 形貌及相应的 Fe 元素分布

Fig.5 SEM morphology and Fe element distribution of worn surfaces of (Ca, Mg)-Sialon. (a) distilled water lubrication; (b) Fe element distribution corresponding to (a); (c) propanetriol solution lubrication; (d) Fe element distribution corresponding to (c); (e) polyethylene glycol solution lubrication; (f) Fe element distribution corresponding to (e)

### 3 结 论

1. 以多元醇溶液或水作润滑剂, (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷 /GCr15 的摩擦系数值都有明显降低 (约为干摩时的 1/2), 但摩擦系数值相近, 因为此时水作为润滑剂而起主要作用. 少量的多元醇加重了水的化学腐蚀, 并可能导致磨粒磨损.

2. 以多元醇作润滑剂, (Ca, Mg)-Sialon 陶瓷 /GCr15 具有比在干摩下低得多的摩擦系数, 磨损体积降低了 1~2 个数量级.

3. 在碳链链长相差不大的情况下, 羟基的数目比分子的链长对陶瓷摩擦系数及磨损体积的影响更为明显.

## 参 考 文 献

- 1 Y.Hibi, Y. Enomoto, in *proceedings of 3rd Sino-Japan symposium on tribology*, edited by Q.J.Xue, W.M.Liu (CMES, LanZhou, 1996) p.42
- 2 R.S.Gates, S.M.Hsu, STLE Preprint, 94-TC-4C-2
- 3 J.Weil, Q.Xue, H.Wang, *Lubr.Eng.*, **49**, 948(1993)
- 4 曲建俊, 齐毓霖, *摩擦学学报*, **14**(3), 230(1994)
- 5 J.Aucote, S.R.Foster, *Materials Science and Technology*, **2**, 700(1986)
- 6 Joseph C. Conway, Paul H. Cohen, Donald A. Love, Robert N. Pangborn, *Wear*, **126**, 79(1988)
- 7 张文光, 徐 洮, 刘惠文, 刘维民, 薛群基, *摩擦学学报*, **18**(2), 97(1998)
- 8 董庆平, *红外光谱法* (北京, 石油化学工业出版社, 1977) p.154