

# 含二硫化钼、石墨和三氧化二锑的水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的摩擦磨损性能

王月梅<sup>1,2</sup>, 周惠娣<sup>1\*</sup>, 陈建敏<sup>1</sup>, 陈磊<sup>1</sup>, 冶银平<sup>1</sup>

(1 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 以水作为分散介质, 制备了含  $\text{MoS}_2$ 、石墨和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等组分的水性环氧树脂黏结固体润滑涂层。该涂层具有价格低廉、无毒、不燃等优点, 并且不含挥发性有机化合物 (VOC), 是一类具有很好发展前景的环保型固体润滑涂层。采用 MFT-R 4000 型往复摩擦磨损试验机考察了所制备的水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的摩擦磨损性能; 利用扫描电镜和 X 射线光电子能谱仪分析了涂层磨损表面和转移膜的形貌, 以及涂层磨损表面典型元素的化学状态, 进而探讨了其润滑失效机理。结果表明: 所制备的水性环氧树脂黏结固体润滑涂层具有良好的减摩抗磨性能;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  与  $\text{MoS}_2$  之间, 以及石墨与  $\text{MoS}_2$  之间具有一定的协同减摩抗磨作用。相应的协同减摩抗磨作用分别源于机械相互作用以及水蒸气吸附导致的石墨层间吸引力减弱; 而涂层发生润滑失效的主要原因为疲劳磨损和微断裂。

**关键词:** 环氧树脂; 水性黏结固体润滑涂层; 协同作用; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2010)06-0577-07

## Preparation and Friction and Wear Behavior of Waterborne Epoxy Resin-Based Bonded Solid Lubricant Coatings

WANG Yue-mei<sup>2</sup>, ZHOU Hui-di<sup>1\*</sup>, CHEN Jian-min<sup>1</sup>, CHEN Lei<sup>1</sup>, YE Yin-ping<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Epoxy resin-based bonded solid lubricant coatings containing three types of solid lubricants ( $\text{MoS}_2$ , graphite and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) were prepared using water as the dispersing medium. The epoxy resin-based bonded solid lubricant coatings were inexpensive, non-toxic, inflammable and free of any volatile organic compounds (VOC), which made the coating environmentally friendly. An MFT-R 4000 type reciprocal friction and wear tester was used to evaluate the friction and wear behavior of the epoxy resin-based bonded solid lubricant coatings. The morphologies of the worn surfaces of the coatings and the transfer films on the counterpart steel surfaces were analyzed by using a scanning electron microscope while the chemical states of Mo on the unworn and worn coating surface were analyzed by using an X-ray photoelectron spectrometer. And the wear mechanisms of the coatings were explored and discussed. It was found that the as-cured epoxy resin-based bonded  $\text{MoS}_2$ -graphite- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  coatings had better wear resistance and fatigue resistance than that of coatings with single and binary solid lubricants. Synergistic effects on anti-wear and anti-fatigue were found for two combinations, i.e.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoS}_2$ , graphite and  $\text{MoS}_2$ . The synergistic effect of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoS}_2$  was mainly related to mechanical interaction and that of graphite and  $\text{MoS}_2$  was mainly due to reduced inter-layer interactions by adsorption of moisture on

Received 12 November 2010; revised 21 June 2010; accepted 10 September 2010; available online 28 November 2010

\* Corresponding author: Tel: +86-931-4968284; E-mail: hdzha@licp.cas.cn

the surface of graphite. The failure of the bonded solid lubricant coatings was largely attributed to fatigue wear and micro-cracking induced by friction.

Key words: epoxy resin; waterborne bonded solid lubricant coating; synergistic effect; friction and wear

水性黏结固体润滑剂以水作为分散介质, 水性树脂作为黏结剂, 二硫化钼、石墨等作为润滑剂, 是一类环保型的黏结固体润滑剂<sup>[1-2]</sup>. 有专利报道<sup>[1]</sup>, 球磨环氧树脂、水性固化剂、润滑剂、表面活性剂等混合物可以制备水性黏结固体润滑涂层, 该润滑涂层具有很好的耐磨性能和耐盐雾性能; 美国专利<sup>[2]</sup>报道了由亲水性环氧树脂、润滑剂(含  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  或  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )、水等组成的具有很好的耐磨性能的水性黏结固体润滑涂层. 虽然目前关于水性润滑涂层的文献报道很少, 但从长远来看, 水性黏结固体润滑剂代表了环境友好型润滑剂发展的重要方向.

在有机溶剂型黏结固体润滑涂层的研究中, 固体润滑工作者通常在润滑剂中加入一些填料来改善涂层的性能<sup>[3-8]</sup>, 如在  $\text{MoS}_2$  润滑剂中加入石墨<sup>[9]</sup>、在  $\text{MoS}_2$  润滑剂中加入  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 都可以使涂层的耐磨寿命明显增加. 本文选择水性环氧乳液和水性聚酰胺作为黏结剂, 制备了含  $\text{MoS}_2$ 、石墨和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的性能优异的水性环氧树脂黏结固体润滑涂层; 并探讨了水性环氧树脂黏结固体润滑涂层中的  $\text{MoS}_2$  与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  填料之间, 以及  $\text{MoS}_2$  与石墨填料之间的相互作用; 同时利用扫描电镜 (SEM) 和 X射线光电子能谱仪 (XPS) 分析了涂层磨痕和转移膜形貌, 以及涂层表面典型元素的化学状态, 进而分析了水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的润滑失效机理.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

二硫化钼: 含量  $\geq 99\%$  (质量分数, 下同), 丹东鸭绿江润滑材料有限公司产品; 石墨: 含量  $\geq 99\%$ , 上海胶体化工厂产品; 三氧化二锑: 含量  $\geq 99\%$ , 上海试四赫维化工有限公司产品; 水性环氧树脂乳液: 乳白色液体, 固含量  $50\%$ , 中国科学院广州化学研究所产品; 水性聚酰胺固化剂: 黄色黏稠液体, 固含量  $60\%$ , 中国科学院广州化学研究所产品.

### 1.2 涂层制备

将润滑剂填料、表面活性剂、水等混合球磨 48 h 后, 与水性环氧树脂涂料 (水性环氧树脂乳液、水性聚酰胺固化剂) 均匀混合, 得到待用涂料; 以  $0.15 \sim 0.20 \text{ MPa}$  的压缩氮气作为驱动气体, 用喷枪将配制好的涂料喷涂到摩擦磨损试验用试块 (材质为 45<sup>#</sup>

不锈钢; 尺寸为  $12.7 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm} \times 19 \text{ mm}$ ) 表面. 喷涂前, 预先对试块表面进行喷砂、丙酮清洗等处理, 以达到除锈和除油的目的. 将喷涂完毕的试块置于烘箱中,  $75^\circ\text{C}$  下固化 2 h 即得到所需的固体润滑涂层试样. 采用 MNIEST 1100 型涂镀层测厚仪测得涂层的厚度大约为  $20 \pm 2 \mu\text{m}$ .

### 1.3 涂层摩擦磨损性能评价

采用 MFT-R 4000 型往复摩擦磨损试验机评价涂层的摩擦磨损性能. 摩擦副接触形式为点接触; 其中上试样为 AISI 440C 钢球 ( $\phi 12.00 \text{ mm}$ , HRC58), 下试样为固体润滑涂层试样. 测试条件: 载荷  $30 \text{ N}$ , 滑动行程  $2.5 \text{ mm}$ , 频率  $10 \text{ Hz}$ , 温度  $15 \sim 30^\circ\text{C}$ , 大气环境 (空气相对湿度  $30\% \sim 60\%$ ). 耐磨寿命数据取 3 次重复试验结果的平均值.

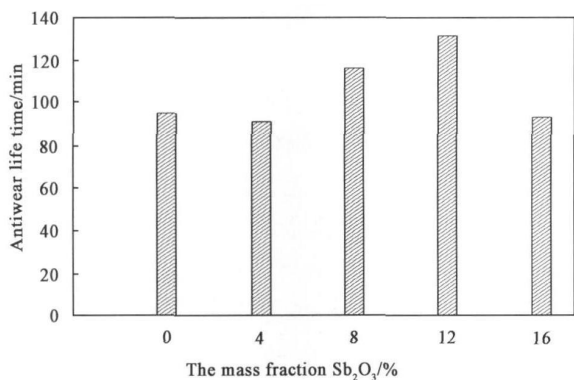
### 1.4 涂层磨损表面及转移膜的分析表征

采用 JSM-5600 LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察固体润滑涂层试样磨损表面以及摩擦偶件表面转移膜的形貌; 采用 PHI-5702 型 X射线光电子能谱仪 (XPS) 分析试样磨损表面典型元素的化学状态 (Al-K 激发源, 以  $\text{C}_{1s}$  结合能  $284.8 \text{ eV}$  作为内标, 分辨率为  $\pm 0.2 \text{ eV}$ ).

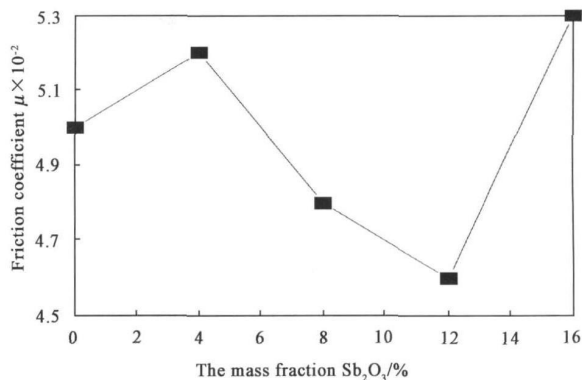
## 2 结果与讨论

### 2.1 双组分水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的配比优化

为了探求  $\text{MoS}_2$  和石墨、 $\text{MoS}_2$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  之间的相互作用, 我们在  $\text{MoS}_2$  水性环氧树脂黏结固体润滑剂中分别加入不同含量的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和石墨, 制备不同固体配比的双组分水性环氧树脂黏结固体润滑涂层 (分别记作 EP/ $\text{MoS}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  水性黏结固体润滑涂层和 EP/ $\text{MoS}_2$ -石墨水性黏结固体润滑涂层). 图 1 和图 2 分别给出了 2 种涂层的摩擦磨损性能. 从图 1 和图 2 可以看出: 双组分的水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的耐磨性能优于单组分  $\text{MoS}_2$  水性环氧树脂黏结固体润滑涂层. 当添加质量分数为  $12\%$  的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  时, 相应的双组分黏结固体润滑涂层的摩擦系数最低、耐磨寿命最长 ( $131 \text{ m}$ ); 其耐磨寿命比单组分  $\text{MoS}_2$  黏结固体润滑涂层长约  $40\%$ . 而当  $\text{MoS}_2$  与石墨的配比为  $3.5:1.0$  时, 相应的双组分水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的耐磨寿命为



(a) Antiwear lifetime



(b) Friction coefficient

Fig. 1 Antiwear lifetime and friction coefficient of waterborne EP/MoS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bonded solid lubricant coatings

图 1 含不同质量分数 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的水性 EP/MoS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 黏结固体润滑涂层的耐磨寿命和摩擦系数

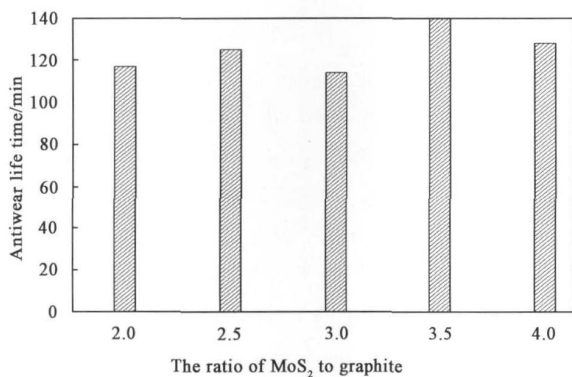


Fig. 2 Antiwear lifetime of waterborne EP/MoS<sub>2</sub>-Graphite bonded solid lubricant coatings

图 2 含不同配比石墨的水性

EP/MoS<sub>2</sub>-石墨黏结固体润滑涂层的耐磨寿命

140 min 比单组分 MoS<sub>2</sub> 水性黏结固体润滑涂层长约 45%。据此可以推测: 就双组分水性环氧树脂黏结固体润滑涂层而言, MoS<sub>2</sub> 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间, 以及 MoS<sub>2</sub> 与石墨之间均存在一定程度的协同抗磨效应; 即引入 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或石墨可以在一定程度上改善水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的抗磨性能。

### 2.2 MoS<sub>2</sub> 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的协同抗磨作用

就有机溶剂型黏结固体润滑涂层而言, 对其所含的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 之间的协同效应存在不同看法。其中 2 种观点最具有代表性: 一种观点认为化学相互作用是导致协同效应的原因<sup>[10]</sup>, Lavik 认为由于 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 MoS<sub>2</sub> 的氧化物在摩擦过程中相互作用, 形成低熔点共熔体, 而这种共熔体具有致密的结构, 比单独的 MoS<sub>2</sub> 有更好的抗氧化性; 另一种观点则认为导致协同效应的主要原因是机械作用<sup>[11]</sup>, 在摩擦过程中, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在可以使 MoS<sub>2</sub> 更好的取向,

MoS<sub>2</sub> 在涂层上部起到了减少摩擦的作用, 而 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主要起到了承载的作用。为了深入探讨水性黏结固体润滑涂层中 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 之间的协同效应及其机理, 采用扫描电镜和 X 射线光电子能谱仪对涂层磨损表面形貌和典型元素的化学状态进行了系统地分析 (相应的摩擦磨损试验条件为: 载荷 30 N, 滑动行程为 2.5 mm, 频率为 10 Hz, 时间 60 min)。图 3 示出了含 12% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的水性 EP/MoS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 黏结固

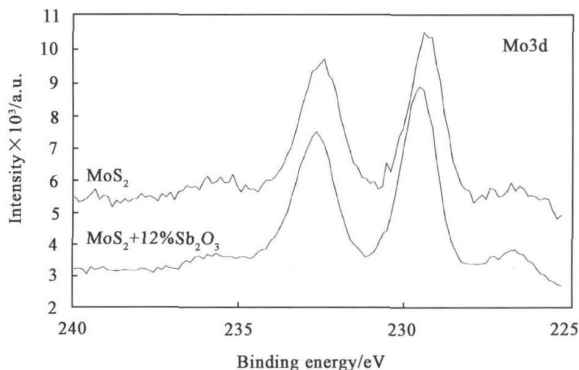


Fig. 3 XPS spectra of Mo<sub>3d</sub> of worn surfaces of waterborne MoS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bonded solid lubricant coatings

图 3 水性 MoS<sub>2</sub> 及 MoS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 黏结固体润滑涂层磨损表面 Mo<sub>3d</sub> XPS 图谱

体润滑涂层和不含 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的水性 EP/MoS<sub>2</sub> 黏结固体润滑涂层磨损表面 Mo<sub>3d</sub> 的 XPS 图谱。从图 3 可以看出: 2 种涂层的 Mo<sub>3d</sub> 的谱峰强度相近; 其中位于 229.7 eV 和 232.6 eV 的谱峰分别归属于 MoS<sub>2</sub> 的 Mo<sub>3d</sub><sub>2/2</sub> 和 Mo<sub>3d</sub><sub>3/2</sub>, 且其谱峰强度较高; 而位于 235.7 eV 的谱峰归属于 MoO<sub>3</sub> 的 Mo<sub>3d</sub><sub>3/2</sub>, 且其强度很弱。这表明 2 种水性黏结固体润滑涂层中的 MoS<sub>2</sub>

在摩擦过程中均没有发生氧化;这可能是由于在摩擦过程中,由于摩擦条件比较温和(载荷较低,摩擦时间较短), $\text{MoS}_2$ 并没有发生氧化<sup>[8]</sup>.进而可以初步认定:在本文试验条件下,水性黏结固体润滑涂层中 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MoS}_2$ 之间表现出的协同抗磨效应并非源于化学或摩擦化学相互作用.

为了进一步分析 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MoS}_2$ 之间的协同抗磨效应,我们采用扫描电镜分析了相应的涂层试样磨损表面形貌,相应的SEM照片示于图4(摩擦磨损试验条件同图3).从图4(a)可以看出:不含

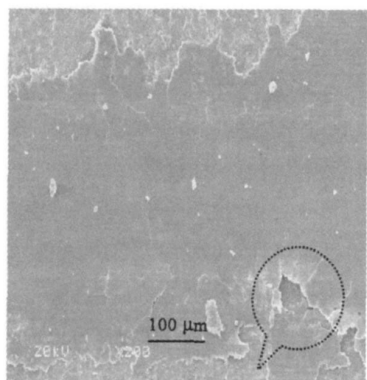
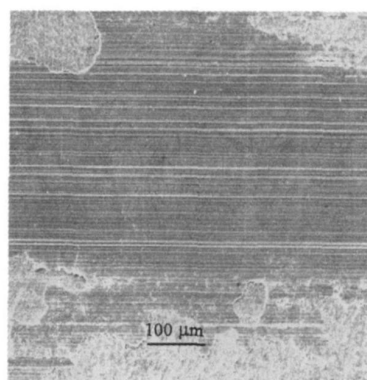
(a) Without  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (b) With 12%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 

Fig. 4 SEM micrographs of the worn surfaces of waterborne bonded solid lubricant coatings

图4 水性黏结固体润滑涂层典型磨损表面形貌SEM照片

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ 颗粒从涂层中剥落后成为磨粒,使得涂层发生轻微磨粒磨损.

根据以上分析可推测: $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MoS}_2$ 之间的协同抗磨效应并不是源于化学相互作用,而是源于机械相互作用.Zabinsk<sup>[11]</sup>提出,在摩擦过程中,黏结固体润滑涂层中的 $\text{MoS}_2$ 可在涂层表面富集而形成具有优良减摩抗磨作用的润滑薄层,从而显著减轻摩擦磨损;而处于 $\text{MoS}_2$ 薄层下方的较硬的 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 则可起到承载和支撑作用,从而赋予涂层良好的抗磨性能.结合Zabinsk的观点,我们推测:就不含 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的水性EP/ $\text{MoS}_2$ 黏结固体润滑涂层而言,其表面的 $\text{MoS}_2$ 分子在压应力和摩擦剪切作用下可发生择优取向,但这种择优取向因表面 $\text{MoS}_2$ 分子数量过多而难以趋于完全,此时 $\text{MoS}_2$ 分子的滑移面难以完全平行于摩擦滑动方向(如图5所示),故相应的涂层摩擦系数偏高、耐磨寿命较短;而就含 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的水性EP/ $\text{MoS}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 黏结固体润滑涂层而言,由于 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的引入,涂层表面的 $\text{MoS}_2$ 分子数量减少;此时涂层表面 $\text{MoS}_2$ 分子的择优取向可以充分完全进

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的EP/ $\text{MoS}_2$ 水性黏结固体润滑涂层表面存在大量裂纹和局部剥落迹象;表明在相应的试验条件下涂层正趋于润滑失效;而含12% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的EP/ $\text{MoS}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 水性黏结固体润滑涂层的磨损表面形貌[图4(b)]明显不同,无裂纹和剥落迹象,存在轻微的犁沟痕迹,表明此时涂层仅发生轻微的磨粒磨损.据此可以认定:引入 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 使得水性EP/ $\text{MoS}_2$ 黏结固体润滑涂层的耐疲劳性能显著改善.其原因可能在于: $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 颗粒比 $\text{MoS}_2$ 颗粒硬,可有效地提高涂层的承载能力,并改善其耐疲劳性能;但较硬的

行,有利于 $\text{MoS}_2$ 分子滑移面与摩擦滑动方向平行取向,从而降低摩擦系数;而较硬的 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 颗粒可起到承载和支撑作用,从而赋予涂层良好的抗磨和抗疲劳性能;但少量在摩擦过程中从涂层磨损表面脱落的 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 颗粒成为磨粒,导致涂层发生轻微磨粒磨损(如图6所示).可以合理地推测:就 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 改善水性环氧树脂黏结固体润滑涂层抗磨和抗疲劳性能的有效性而言,最好的抗磨和抗疲劳效果应当对应于 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的某一最佳含量.换言之,当 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的含量过低时, $\text{MoS}_2$ 分子难以充分完全取向,相应涂层的摩擦系数偏大、耐磨寿命较短;而当 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 含量过高时,涂层表面的 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 颗粒过多,在摩擦过程中容易发生脱落,从而加剧涂层的磨粒磨损.分析认为:水性环氧树脂黏结固体润滑涂层中 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的含量以12%为宜.

### 2.3 $\text{MoS}_2$ 与石墨的协同抗磨作用

类似地,我们采用扫描电镜分析了含石墨的水性EP/ $\text{MoS}_2$ -石墨黏结固体润滑涂层与不含石墨的EP/ $\text{MoS}_2$ 涂层的典型磨损表面形貌,相应的SEM照

片示于图 7(摩擦磨损试验条件同图 3)。从图 7(a)可以看出:未添加石墨的涂层表面发生严重的疲劳磨损,存在大量裂纹,且局部涂层脱落;而含石墨的涂层磨损表面非常平滑,无裂纹和局部涂层脱落,仅显示轻微磨损迹象,如图 7(b)所示。这表明引入石墨同样可以显著提高水性环氧树脂黏结固体润滑涂

层的抗磨和抗疲劳性能。

与此同时,我们也采用 X 射线光电子能谱仪分析了不含石墨和含石墨的水性环氧树脂黏结固体润滑涂层磨损表面 Mo 元素的化学状态;相应的 Mo 3d XPS 图谱示于图 8(摩擦磨损试验条件同图 3)。从图 8 可以看出:2 种涂层磨损表面均存在 Mo<sup>6+</sup> 的特

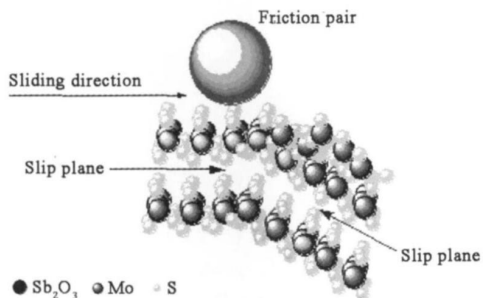


Fig. 5 Schematic diagram showing orientation of MoS<sub>2</sub> in the absence of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 5 不含 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的涂层表面 MoS<sub>2</sub> 分子的取向示意图

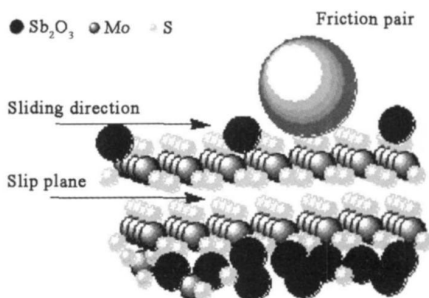
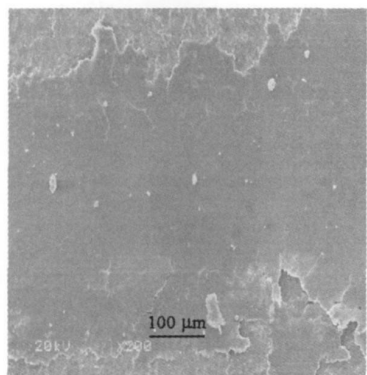
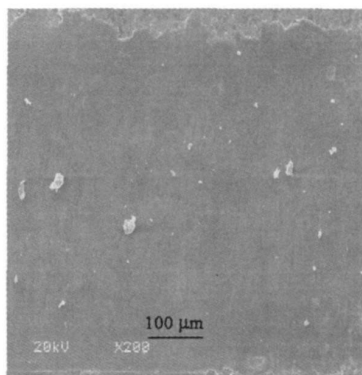


Fig. 6 Schematic diagram showing orientation of MoS<sub>2</sub> in the presence of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 6 含 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的涂层表面 MoS<sub>2</sub> 分子的取向示意图



(a) Without graphite



(b) With graphite

Fig. 7 SEM micrographs of the worn surfaces of waterborne EP/MoS<sub>2</sub> bonded solid lubricant coatings

图 7 水性 EP/MoS<sub>2</sub> 黏结固体润滑涂层典型磨损表面形貌 SEM 照片

征峰 (235.7 eV); 这表明石墨同样对 MoS<sub>2</sub> 的氧化过程无影响。据此可以进一步推断,石墨对水性环氧树脂黏结固体润滑涂层抗磨和抗疲劳性能的改善作用与化学或摩擦化学作用无关,而主要取决于石墨的本性。MoS<sub>2</sub> 和石墨二者存有很好的协同效应<sup>[9]</sup>; 再者我们推测水性黏结剂中吸水性基团及表面活性剂的存在,水性黏结固体润滑涂层更容易吸附水蒸气,进而影响 MoS<sub>2</sub> 在金属摩擦副接触表面的吸附,导致非基础面的滑动,不利于减摩和抗磨性能的提高,加入石墨之后,水蒸气易在石墨表面吸附,石墨微晶表面棱边与水分子之间的化学键合作用趋于饱和,有利于降低晶体层间的吸引力,降低摩擦<sup>[12]</sup>。正因为如此,MoS<sub>2</sub> 和石墨在水性环氧

树脂黏结固体润滑涂层中表现出一定的协同抗磨和抗疲劳效应。

### 2.4 三组分水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的制备及其摩擦磨损性能研究

鉴于石墨、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 MoS<sub>2</sub> 润滑剂在水性润滑涂层中均表现出良好的协同抗磨效应,我们制备了含 MoS<sub>2</sub>、石墨和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的三组分水性环氧树脂黏结固体润滑涂层(简称为 EP/Mo-C-Sb)。图 9 示出了所制备的含三组分水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的耐磨寿命(载荷 30 N,滑动行程 2.5 mm,频率为 10 Hz,温度 15 ~ 30 °C,空气相对湿度 30% ~ 60%);其中 Mo-C-Sb(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 12%),Mo-C(MoS<sub>2</sub> 和石墨的配比为 3.5:1.0)指相应的双组分



的水性环氧树脂黏结固体润滑涂层体系. 从图 9 可以看出: 三组水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的抗磨性能明显优于双组分同种水性环氧树脂黏结固体润滑涂层.

为了更好地理解 EP/Mo-C-Sb 水性黏结固体

润滑涂层的摩擦磨损行为, 我们采用 SEM 观察了 EP/Mo-C-Sb 涂层磨痕表面及对偶球表面转移膜的形貌, 相应的 SEM 照片分别示于图 10 和图 11 (摩擦磨损试验条件同图 10). 从图 10 (a) 可以看出: 滑动摩擦 1 h 后, EP/Mo-C-Sb 涂层摩擦表面

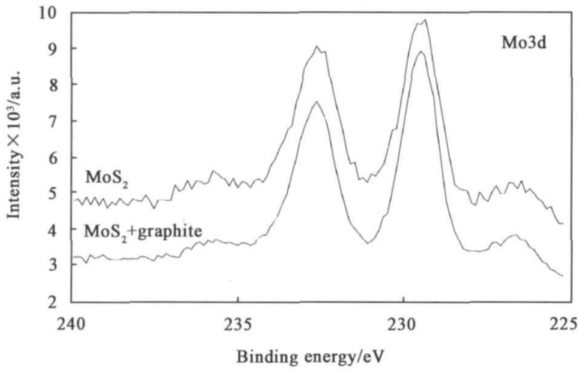


Fig. 8 XPS spectra of Mo3d of the worn surfaces of waterborne EP/MoS<sub>2</sub> and EP/MoS<sub>2</sub>-graphite bonded solid lubricant coatings

图 8 水性 EP/MoS<sub>2</sub> 及 EP/MoS<sub>2</sub>-石墨黏结固体润滑涂层磨损表面的 Mo3d XPS 图谱

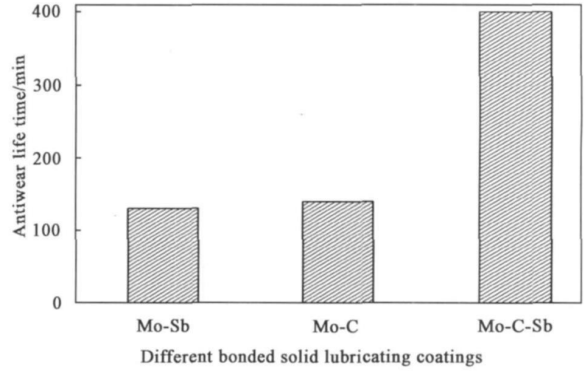


Fig. 9 Antiwear lifetime of different bonded solid lubricant coatings

图 9 不同黏结固体润滑涂层的耐磨寿命示意图

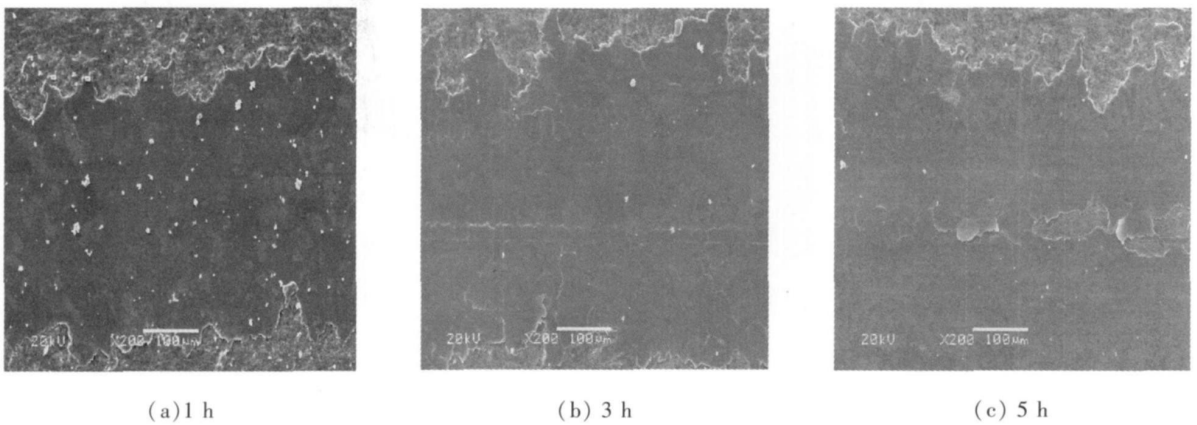


Fig. 10 SEM micrographs of the worn surfaces of water borne EP/Mo-C-Sb bonded solid lubricant coatings at various rubbing time

图 10 不同磨损时间下 EP/Mo-C-Sb 涂层磨损表面形貌 SEM 照片

开始发生塑性变形和黏着, 呈现轻微黏着磨损迹象; 相应的对偶球表面转移膜 SEM 照片如图 11 (a) 所示, EP/Mo-C-Sb 涂层在这一阶段的主要磨损形式为黏着磨损. 当摩擦时间延长到 3 h 时, 由于法向力和切向力的联合作用, EP/Mo-C-Sb 涂层磨损表面开始产生细微的裂纹并出现细小的磨屑 [如图 10 (b) 所示]; 与此同时, 涂层局部脱落和黏着转移加剧, 进而在摩擦偶件磨损表面逐渐形成平滑均匀的转移膜 [如图 11 (b) 所示]. 随着摩擦时间的进一

步延长, 由于压应力和剪应力的反复作用, EP/Mo-C-Sb 涂层磨损表面的微裂纹逐渐发生疲劳断裂, 涂层剥落明显加剧 [如图 10 (c) 所示]; 相应的转移膜也开始逐渐破裂、脱落 [如图 11 (c) 所示]. 当摩擦时间足够长时, 随着涂层剥落的不断加剧, 最终发生失效破坏. 因此, 总体而言, 在本文试验条件下, 水性环氧树脂黏结固体润滑涂层的磨损过程主要表现为黏着磨损和疲劳磨损相结合的复合磨损过程, 疲劳磨损和微断裂是导致涂层失效的主要原因.

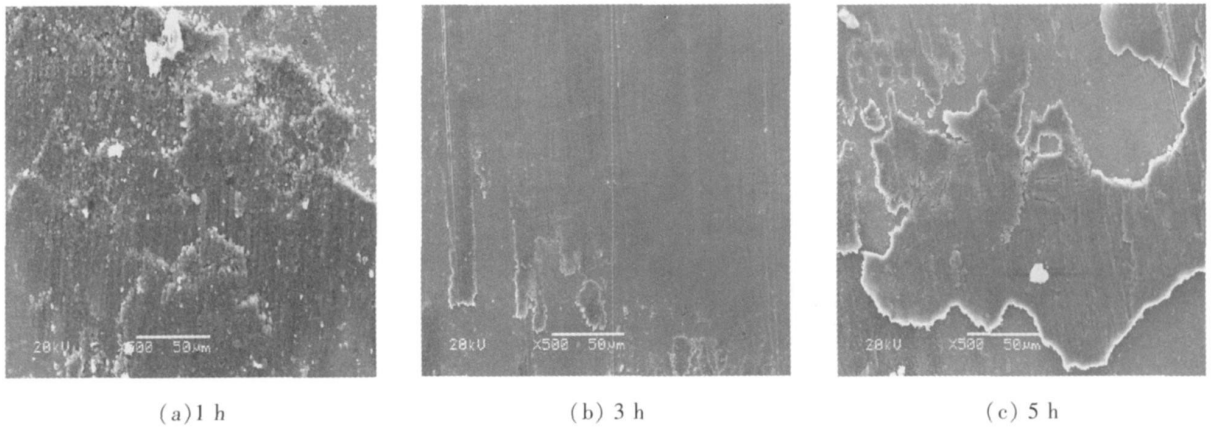


Fig. 11 SEM micrographs of the transfer films on steel balls at various rubbing time

图 11 不同磨损时间下 EP/Mo-C-Sb 涂层对偶球上转移膜 SEM 形貌照片

### 3 结论

a 在水性环氧树脂黏结固体润滑涂层中的填料  $Sb_2O_3$  与  $MoS_2$  之间, 以及石墨与  $MoS_2$  之间均具有一定的协同减摩抗磨效应; 相应的协同减摩抗磨作用分别源于机械相互作用以及水蒸气吸附导致的石墨层间吸引力减弱。

b 所制备的含  $MoS_2$ 、石墨和  $Sb_2O_3$  的水性环氧树脂黏结固体润滑涂层具有优良减摩抗磨性能; 其在摩擦过程中发生润滑失效的主要原因在于疲劳磨损和微断裂。

### 4 致谢

本研究得到国家自然科学基金委创新研究群体科学基金项目 (50421502) 和国家 “973” 计划项目 (2007CB607601) 的资助, 在此表示感谢。

### 参考文献:

- [ 1 ] Li Tongsheng, Lv Renguo, Liu Xijun. Waterborne epoxy bonded solid lubricant [ P ]. CN 1450153A 2003 ( in Chinese ) [ 李同生, 吕仁国, 刘旭军. 水性环氧黏结干膜润滑剂 [ P ]. 公开号 CN 1450153A 2003 ].
- [ 2 ] Ikezawa Atsushi, Yanaguchi Tetsuji. Aqueous coating agent of hydrophilic resin,  $MoS_2$  and  $Sb_2O_3$  and/or  $Sb_2S_3$  [ P ]. United States Patent 6538051.
- [ 3 ] Chen J M, Ye Y P, Dang H X. Developing situation and application of bonded solid lubricant films [ J ]. Tribology 1994, 14 ( 2 ): 180—189 ( in Chinese ) [ 陈建敏, 冶银平, 党鸿辛. 黏结固体润滑膜及其应用 [ J ]. 摩擦学学报, 1994, 14 ( 2 ): 180—189 ].
- [ 4 ] Nie M D, Wu W Z. Developing situation and application of

bonded solid lubricant in aircraft field [ J ]. Solid lubrication 1982, 2 ( 2 ): 124—128 ( in Chinese ) [ 聂明德, 吴伟忠. 干膜润滑剂及其在航空工业上的应用 [ J ]. 固体润滑, 1982, 2 ( 2 ): 124—128 ].

- [ 5 ] Zhou X H, Sun Y S, Wei L M, et al. Some problems in development and application of novel epoxy resin—based lubricative and wear—resistant coatings [ J ]. Materials Protection 2007, 40 ( 3 ): 56—60 ( in Chinese ) [ 周先辉, 孙友松, 魏良模, 等. 新一代环氧润滑耐磨涂层研制与应用中需解决的若干问题 [ J ]. 材料保护, 2007, 40 ( 3 ): 56—60 ].
- [ 6 ] Shao B Q. Bonded solid lubricating coatings [ J ]. Tribology 1984 ( 1 ): 43—46 ( in Chinese ) [ 邵本述. 固体润滑黏结涂层 [ J ]. 摩擦学学报, 1984 ( 1 ): 43—46 ].
- [ 7 ] Lian Y F, Nie M D, Dang H X. The effect of a cerous complex on anti—corrosion characteristic of bonded film containing graphite [ J ]. Tribology 1994, 14 ( 1 ): 1—8 ( in Chinese ) [ 连亚峰, 聂明德, 党鸿辛. 一种铈 ( III ) 配合物对含石墨黏结涂层耐蚀性的影响 [ J ]. 摩擦学学报, 1994, 14 ( 1 ): 1—8 ].
- [ 8 ] Ye Y P, Chen J M, Zhou H D. An investigation of friction and wear performances of bonded molybdenum disulfide solid film lubricants in fretting conditions [ J ]. Wear 2009, 266: 859—865.
- [ 9 ] Li X B, Gao Y M, Xing J D, et al. Wear reduction mechanism of graphite and  $MoS_2$  in epoxy composites [ J ]. Wear 2004, 257: 279—283.
- [ 10 ] M T Lavik, R D Hubble, B D McConnell. Oxide interaction—concept for improved performance with molybdenum disulfide [ J ]. Lubrication Engineering 1975, 31: 20—22.
- [ 11 ] JS Zabinski, M S Donley, N T McDevitt. Mechanistic study of the synergism between  $Sb_2O_3$  and  $MoS_2$  lubricant systems using Raman spectroscopy [ J ]. Wear 1993, 165: 103—108.
- [ 12 ] Pertsin A, Gunze M. Water—graphite interaction and behavior of water near the graphite surface [ J ]. J Phys Chem B 2004, 108: 1357—1364.