

钛合金切削用磷酸酯类添加剂润滑特性 及有机碱复配研究

杨晔¹, 司丽娜¹, 王岩², 张晨辉²

(1.北方工业大学, 北京 100144; 2.清华大学, 北京 100084)

摘要: **目的** 提高水基润滑液对钛合金的润滑抗磨性能。**方法** 针对钛合金/硬质合金摩擦副, 使用 SRV 往复球盘摩擦磨损试验机, 测试了常用的三种切削液及四种水溶性磷酸酯溶液的摩擦磨损效果。通过三维白光干涉形貌仪与扫描电子显微镜对磨损表面形貌及磨痕内外能谱进行检测, 分析磨损机理及润滑性能, 探究对钛合金具有高效润滑作用的水溶性添加剂, 并通过有机碱调节溶液的 pH, 复配适用于钛合金的润滑体系。**结果** 对铝合金具有很好润滑作用的切削油对钛合金润滑效果很差, 而所选水基润滑液效果较好。研究发现, 四种水溶性磷酸酯溶液在质量分数为 2% 时即可对钛合金产生较好的润滑效果, 其中, 脂肪醇醚磷酸酯 (MOA-3P) 润滑效果最突出, 摩擦系数最低 (0.15), 且稳定、粘着磨损最少。通过二甘醇胺及三乙醇胺调节磷酸酯溶液 pH 至碱性, 除支链烷基化磷酸酯 (CP-NF-3) 溶液外, 其他溶液的摩擦系数均有所变大, 且波动性增强, 而 CP-NF-3 磷酸酯碱性溶液润滑时, 摩擦系数变化很小, 稳定在 0.2 左右。**结论** 水溶性磷酸酯与适当的有机碱复配的润滑液, 可实现对钛合金的良好润滑, 用于钛合金水基切削液体系的研发。

关键词: 钛合金; 水基润滑; 磷酸酯; 有机碱; 减摩抗磨; 润滑机理

中图分类号: TH117.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)09-0053-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.005

Lubrication of Phosphate Esters as Titanium Alloy Cutting Fluid Additives and Compound of Organic Alkali

YANG Ye¹, SI Li-na¹, WANG Yan², ZHANG Chen-hui²

(1.North China University of Technology, Beijing 100144, China; 2.Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the lubricating and anti-wear ability of water-based lubricant to titanium alloys. The frictional properties of three kinds of traditional cutting fluids and four kinds of water-soluble organic phosphate esters for titanium alloy/tungsten carbide tribo-pair were investigated by a ball-on-disc sliding frictional apparatus. Furthermore, the wear surface morphology and internal and external energy spectrum of wear marks were detected by three-dimensional white light interference topography and scanning electron microscope, the wear mechanism and lubrication performance were analyzed, and the water-soluble additives with high efficiency lubrication for titanium alloy were explored. The pH of solution was adjusted by

收稿日期: 2020-06-17; 修订日期: 2020-09-03

Received: 2020-06-17; Revised: 2020-09-03

基金项目: 北京市自然科学基金青年项目(3204037); 国家重点研发计划项目(2018YFB2002204); 北方工业大学科研启动基金(110051360002)

Fund: Supported by the Beijing Municipal Natural Science Foundation for Youths (3204037); National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB2002204); Scientific Research Foundation for Scholars in NCUT (110051360002)

作者简介: 杨晔 (1989—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属加工摩擦学。邮箱: yangye@ncut.edu.cn

Biography: YANG Ye (1989—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: tribology of metalworking. E-mail: yangye@ncut.edu.cn

引文格式: 杨晔, 司丽娜, 王岩, 等. 钛合金切削用磷酸酯类添加剂润滑特性及有机碱复配研究[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 53-60.

YANG Ye, SI Li-na, WANG Yan, et al. Lubrication of phosphate esters as titanium alloy cutting fluid additives and compound of organic alkali [J]. Surface technology, 2020, 49(9): 53-60.

organic alkali, and the lubrication system suitable for titanium alloy was compounded. Cutting oil with good lubrication effect on aluminum alloy, had poor effect on titanium alloy, while the selected water-based lubricant had better lubrication effect. The four kinds of water-soluble phosphate solutions could produce better lubrication effect on titanium alloy when the mass concentration was 2%. Fatty alcohol ether phosphate (MOA-3P) had the most outstanding lubrication effect, the lowest friction coefficient (0.15), the good stability and the least adhesive wear. The pH of phosphate solution was adjusted to alkalinity by diethylene glycol amine and triethanolamine, and the friction coefficient of all solutions except the branched alkylated phosphate solution (CP-NF-3) increased and the fluctuation was large. However, when the alkaline solution of CP-NF-3 phosphate was used for lubrication, the friction coefficient changed little and stabilized at about 0.2. The lubricant compounded with water-soluble phosphate ester and appropriate organic alkali can realize good lubrication of titanium alloy, and can be used in the research and development of titanium alloy water-based cutting fluid system.

KEY WORDS: titanium alloy; water-based lubrication; phosphate ester; organic alkali; friction and wear resistance; lubrication mechanism

钛合金具有密度小、比强度高、抗腐蚀性强等突出优点,广泛应用于飞机发动机叶片、起落架等重要零部件中^[1-2]。然而,钛合金又是典型的难加工金属,由于导热系数小、化学活性高、弹性模量低等性质,切削加工时存在切削温度高、粘刀现象严重、刀具剧烈磨损、加工表面质量差等问题,导致钛合金的加工成本往往超过材料本身^[3-4]。加工过程中使用切削液,一方面通过润滑作用减小刀/屑、刀/工界面的摩擦,减少热量的产生;另一方面通过对流换热及气化作用,使切削热从刀具、切屑、工件处传导出,从而降低热量累积,减小刀具磨损,提高加工效率^[5-6]。切削液的润滑效果与润滑剂在摩擦表面上生成的边界膜结构和性质有关^[7]。如适用于低合金钢的切削液对不锈钢的润滑抗磨效果不好,因为很多添加剂分子不能和不锈钢表面的钝化层发生反应,生成边界润滑膜^[8]。切削过程中,只有当金属和切削液相互匹配时,才能实现最优的切削效率和加工质量^[9]。

钛合金摩擦学性能差,在大多数工程材料(金属、陶瓷、聚合物)表面滑动时,摩擦系数高、波动大,粘着磨损严重,导致擦伤或胶合^[10-12]。传统切削液通常是针对钢铁、铝合金等金属材料设计的,在铁、铝表面有较好的润滑效果,但由于钛合金的摩擦学性能与铁、铝存在较大差异,传统适用于铁、铝的切削液是否可对钛合金形成高效的润滑作用还有待研究。目前已有相关报道表明,针对铁、铝等传统金属研发的切削液润滑主剂及其辅助添加剂对于钛合金的润滑抗磨作用很有限。Dutt^[13]研究了 Ti-6Al-4V 合金/EN-3 滑动摩擦副在商用润滑油 hydrol-68 润滑作用下的摩擦磨损特点,发现随着滑动速度增加,钛合金的磨损率略有下降,同时发生了明显的材料转移,其对应的磨损机理为三体磨粒磨损和疲劳磨损。程军等^[14]使用 SRV 摩擦磨损实验机研究了 TC4 钛合金在液体石蜡润滑下的摩擦磨损规律,发现不同速度(0.02~0.08 m/s)和载荷(20~100 N)下,摩擦系数均高于 0.40,且波动剧烈,钛合金磨损严重,其机理为塑性变形和材料剥落。Wang^[15]将分子修饰的纳米 Cu-DTP

颗粒加入到菜籽油中,研究其对 TC4/AISI52100 钢的润滑性能,发现当载荷高于 100 N 时,无论是纯菜籽油,还是添加了质量分数为 1%的纳米颗粒,摩擦实验均难以进行,体系润滑失效。上海交通大学的吴学东^[16]等人研究了三种不同水溶液——MoDDP、月桂酸二乙醇酰胺及其硼酸酯对钛合金/硬质合金体系的润滑性能,发现 MoDDP 润滑效果不明显,另外两种润滑液在摩擦过程中生成了多种钛的氧化物,具有较好的减磨抗磨性,对扩散和粘附有很大影响。Jiménez 课题组^[17-18]研究了离子液体作为润滑剂对钛合金/钢摩擦副在不同温度下的润滑性能影响,发现 300 ℃ 时,离子液体可降低摩擦系数,此外,烷基链长对离子液体的润滑性能具有显著影响。但是离子液体价格较贵,且抗污染能力差,目前还难以在工业生产中大规模应用。清华大学张晨辉教授^[19]课题组研究发现,壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯水溶液在低浓度即可吸附在钛合金表面,起到较好的润滑抗磨作用。目前,对钛合金具有高效润滑抗磨效果的润滑添加剂的研究还较少,且润滑添加剂的共性规律还尚未揭示。

对不同的添加剂进行复配之后,由于分子之间的相互作用,对体系的综合性能会产生积极或消极的影响^[20]。水基切削液使用过程中,pH 值通常需要保持在 8.0~10.0^[6],当 pH 值低于 8.0 时,会腐蚀工件和机床,同时溶液也易受到细菌侵扰,进而降低切削液的使用寿命以及加工效率。切削液还需要具有一定的碱储备值,在使用过程中,由于细菌酸性代谢产物的影响,溶液的 pH 值会降低,而碱储备可中和酸性物质,使切削液的 pH 值维持在稳定水平^[21-22]。此外,溶液的润湿性也和 pH 值密切相关^[23]。因此,具有 pH 值调节作用的碱性辅助添加剂对于水基切削液起重要作用。金属加工液体系设计过程中,通常加入胺来调节溶液的 pH 值。Tomala 课题组^[24]研究了几种胺的摩擦和抗腐蚀性能,发现由于胺和羟基的共同影响,质量分数为 0.05%的三乙胺摩擦系数与纯水相比降低了 30%,质量分数为 0.05%的 3-氨基-1-丙醇摩擦系数降低了 12%。此外,对摩擦表面上胺基化合物的吸

附结构进行研究,表明乙醇胺较易吸附在新鲜的钢表面上,从而保护表面不受腐蚀^[25]。

综上所述,适用于钢、铝合金等传统金属加工的切削液对钛合金的润滑效果有待研究,润滑性能与添加剂分子在金属切削区表面生成的边界膜性能有关。只有当金属和添加剂分子相互匹配时,才能实现最佳润滑特性,而适用于摩擦性质很差的钛合金的添加剂,其分子特性的研究尚不清晰,润滑剂对于钛合金的减摩抗磨作用机理研究尚不充分。本文首先选取三种常用金属切削液——切削油、乳化液及全合成液,对比研究其在钛合金及铝合金表面的润滑抗磨性能;其次,探索研究四种有机磷酸酯水溶液对钛合金的润滑效果,并分析其作用机理;最后,通过有机碱调节溶液的 pH 值至碱性,研究有机碱对磷酸酯水溶液润滑性能的影响规律,为钛合金高效水基润滑介质体系研发提供理论基础。

1 试验

1.1 试验材料

金属加工切削液按油品化学成分,分为油基及水

基切削液。本文选取工厂中加工钛、铝合金的三种商用切削液——切削油(Cut318)、乳化液(Emulcut100L)和全合成液(355C)进行摩擦试验,研究其对 TC4 钛合金、LY12 铝合金两种金属摩擦性能的影响,其物理性质如表 1 所示。

表 1 三种切削液的基本性质
Tab.1 Basic properties of three kinds of cutting fluids wt%

Category	Name	Mass concentration/%	Viscosity /(mPa·s)
Cutting oil	Cut318	100	724
Emulsion	Emulcut100L	5	6
Fully synthetic cutting fluid	355C	10	1.75

选择了四种不同分子结构的有机磷酸酯类添加剂配成水溶液,进行摩擦磨损试验,评价其对钛合金/硬质合金体系润滑性能的影响。四种磷酸酯分别是支链烷基化磷酸酯(CP-NF-3)、脂肪醇醚磷酸酯(MOA-3P)、蓖麻油磷酸酯(ELPK)和亚磷酸二月桂醇酯(JP-212),其基本信息如表 2 所示。

表 2 四种磷酸酯类添加剂基本信息
Tab.2 Basic information of four kinds of phosphate esters

Chemical ingredient	Name	Company	Appearance
Branched alkylated phosphate	CP-NF-3	Lubran Oil Group LLC, US	Transparent, light yellow liquid
Fatty alcohol ether phosphate	MOA-3P	Haian Petroleum Chemical Factory, CN	Transparent, colourless liquid
Castor oil phosphate	ELPK	Haian Petroleum Chemical Factory, CN	Transparent, yellow liquid
Dilauryl phosphate	JP-212	Johoku Chemical, JP	Transparent, colourless liquid

1.2 摩擦磨损测试及表面形貌观察

使用 SRV-4 摩擦磨损试验机进行往复摩擦测试,其整体结构视图及原理图如图 1 所示。下试样是应用最广泛的 TC4 钛合金圆盘,其硬度为 35HRC。在摩擦学试验前,钛合金试样使用自动抛光研磨机进行抛光,使其表面粗糙度 R_a 为 20 nm。上试样选用直径 10 mm 的 YG8 (WC-Co) 硬质合金球作为对偶摩擦表面,其硬度为 89HRA,表面粗糙度 R_a 为 25 nm。测试前,先用丙酮和乙醇对样品进行超声波清洗,再用超纯水清洗 10 min。试验开始时,上试样球下降到距离盘约 3 mm 的位置,将 0.2 mL 润滑液滴加在球和盘中间,球继续缓慢下降,直到与钛合金盘接触,载荷加载至程序设置值。经计算,当载荷 $F=100\text{ N}$ 时,初始状态最大赫兹接触压力为 1267 MPa。上试样小球在静止的钛合金圆盘上以一定的频率(20 Hz)往复运动 5 min,行程为 1 mm,实验环境温度为 75 ℃。为保证数据的真实和可靠性,每组试验重复三次,相对误差控制在 $\pm 0.5\%$ 范围内。

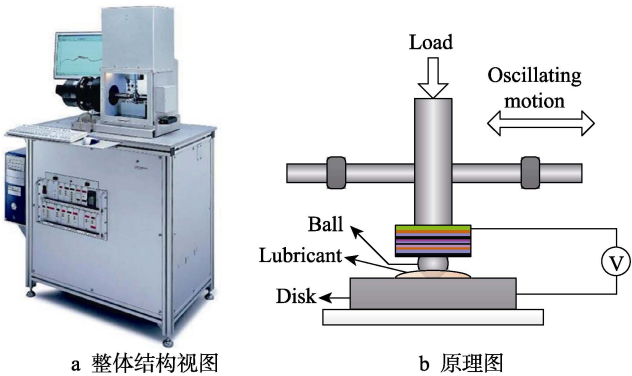


图 1 SRV-4 摩擦磨损试验机及原理
Fig.1 Tribo-tester SRV-4 and its schematic: (a) overall structure view; (b) schematic diagram

用白光干涉仪(MICROXAM-3D)观察摩擦表面的三维形貌,并计算磨损体积。磨损体积数值为三次测试结果的平均值,相对误差约为 $\pm 5\%$ 。

结合 Quanta200 扫描电子显微镜(SEM)与能量色散光谱(EDS)对摩擦表面的材料进行表征分析。

最后,在攻丝扭矩测试系统(德国 Microtap TTT)

上对 TC4 钛合金工件进行加工性能测试, 其中, 标准孔径为 $\phi(3.7 \pm 0.01)$ mm, 丝锥转速为 500 r/min。润滑液的加工性能通过攻丝扭矩 ($\text{N} \cdot \text{m}$) 进行评估, 每种润滑液进行三次测试后取平均值。

2 结果及分析

2.1 传统切削液对钛合金、铝合金润滑性能的影响

首先, 对钛合金和铝合金两种材料的摩擦学性质进行测试, 选取金属加工中三种典型切削液——切削油、乳化液和全合成液进行润滑测试, 观察其对摩擦系数和磨损的影响。分别将 0.2 mL 切削油、5% (质量分数) 的 Emulcut 100L 乳化液、10% (质量分数) 的 355C 全合成切削液滴加至硬质合金球与铝合金盘、硬质合金球与钛合金盘的接触区, 施加载荷, 开始往复运动。图 2 为相同条件下, 三种润滑介质在铝合金及钛合金上的摩擦系数曲线。从摩擦系数曲线可

知, 铝合金在三种切削液环境下摩擦系数均较低且稳定, 铝合金表面磨损轻微, 其中, 高黏度切削油的润滑性能最优, 摩擦系数为 0.08, 乳化液和全合成切削液的摩擦系数略高, 分别为 0.19 和 0.21。而对于 TC4 钛合金, 切削油的摩擦系数高于 0.5, 钛合金表面产生严重磨损, 表明它无法对钛合金/硬质合金摩擦体系实现有效的润滑; 使用乳化液润滑时, 经过 1 min 的磨合期后, 摩擦系数稳定在 0.25 左右, 但在摩擦过程中会出现摩擦系数跳跃上升至 0.6, 然后下降恢复到稳定值; 使用全合成液润滑时, 摩擦系数经过 2.5 min 的波动后才缓慢下降至稳定值。由此可知, 对于铝合金, 三种切削液中的油基润滑液摩擦系数优于水基, 而对于钛合金恰恰相反, 油基润滑效果最差。进一步通过三维白光形貌仪对乳化液润滑后的两种金属磨损表面 (图 2b) 进行观察, 发现钛合金盘的磨损体积高达 0.074 mm^3 , 且钛合金盘的磨损表面有明显的犁沟痕迹。由此说明, 常规润滑液, 尤其是润滑油, 对钛合金很难形成有效的润滑, 因此需要探索适合钛合金的润滑介质。

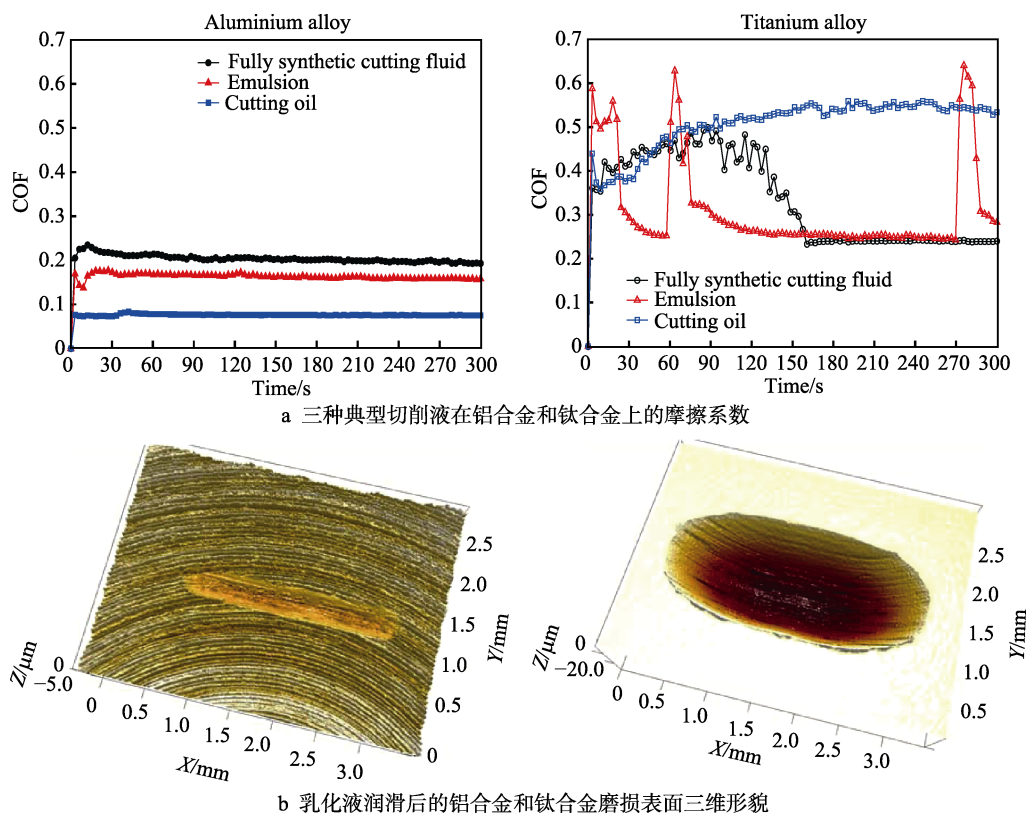


图 2 摩擦学特性

Fig.2 Tribological properties: (a) friction coefficients of three typical cutting fluids on aluminum alloy and titanium alloy; (b) three-dimensional morphology of wear surface of aluminum alloy and titanium alloy lubricated by emulsion

2.2 磷酸酯水溶液对钛合金的润滑性能

选取四种磷酸酯水溶液——支链烷基化磷酸酯 (CP-NF-3)、脂肪醇醚磷酸酯 (MOA-3P)、蓖麻油磷酸酯 (ELPK) 和亚磷酸二月桂醇酯 (JP-212), 将其分别配成其质量分数为 0.5%、1% 和 2% 的水溶

液。将配制的 12 种溶液分别作为润滑剂, 在 SRV-4 实验机上进行往复摩擦试验, 考察其对钛合金/硬质合金摩擦副的润滑抗磨性能。

图 3 为不同浓度的四种磷酸酯水溶液摩擦系数。其中, CP-NF-3 溶液在质量分数较低时 (0.5%), 摩擦系数大于 0.40, 且波动较大; 当其质量分数增大至

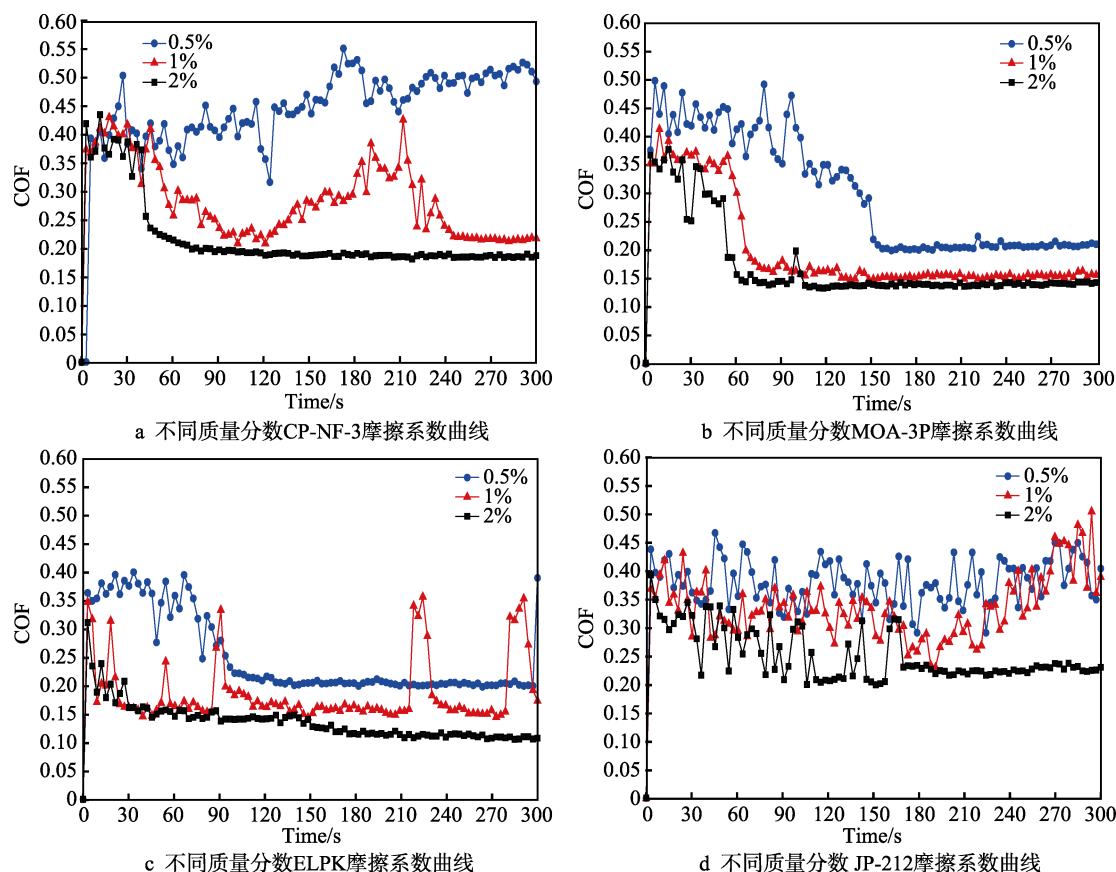


图 3 75 °C 下四种磷酸酯在不同浓度溶液润滑下的摩擦系数曲线

Fig.3 COF curves of four kinds of phosphate esters under lubrication of different concentration at 75 °C: (a) CP-NF-3; (b) MOA-3P; (c) ELPK; (d) JP-212

2%时, 摩擦系数会降低, 经过 50 s 的磨合期, 摩擦系数下降至 0.20 且保持稳定。JP-212 水溶液的摩擦系数在 0.20~0.50 间剧烈波动, 即使质量分数为 2%, 依然会频繁出现摩擦系数的突然跳跃。MOA-3P 溶液和 ELPK 溶液的情况整体优于 CP-NF-3 溶液, 其摩擦系数的波动较小, 2%的磷酸酯水溶液摩擦系数后期均稳定在 0.13 左右, 同时 0.5%的磷酸酯水溶液仍然具有良好的润滑性。综合以上结果可知, 试验用的四种磷酸酯对钛合金/硬质合金体系均具有一定的润滑作用, 经过一段时间的磨合期后, 摩擦系数可减小并保持稳定, 且远小于纯水润滑时的摩擦系数。一般来说, 溶液的浓度越高, 稳定后溶液的摩擦系数越小, 磨合时间越短。同一浓度下, MOA-3P 溶液的摩擦系数最小, 润滑性最好, ELPK 溶液次之, JP-212 溶液摩擦系数曲线波动较大, 与其溶解性差有关, 使用时可加入乳化剂改善其溶解状态。

选取 2%的四种磷酸酯溶液润滑后的钛合金试样用纯水超声清洗, 去除残留溶液及磨屑, 使用扫描电镜观察接触区微观形貌, 如图 4 所示。其中, 2%的水溶液摩擦系数保持较低的稳定水平, 粘着磨损和犁沟磨损显著降低, 故对应的钛合金表面光滑, 未发现明显的粘着撕裂痕迹。通过 EDS 能谱定性分析表面元素种类, 谱图如 5 所示。由于四种溶液润滑后表面

元素的能谱图相差不大, 故仅给出其中之一。谱图曲线表明: 磨痕内存在磷元素, 说明四种磷酸酯分子均可在钛合金表面发生吸附, 进而起到润滑作用。由此可知, 虽然不同的磷酸酯分子结构差别较大, 但均可在钛合金表面发生吸附, 形成具有一定润滑和抗磨能力的边界膜。因此, 磷酸酯类添加剂适宜钛合金的润滑, 在进行钛合金切削液的开发时, 可根据体系需要选择具有不同 HLB 值的磷酸酯类添加剂对体系进行调配, 实现优异的润滑效果。

已有研究表明, 含磷化合物可通过 P—O—Ti 共价键与钛合金表面结合^[26-27], 本文所用四种磷酸酯溶液润滑后的钛合金表面, 磨痕内均检测到磷元素 (如图 5), 磷酸酯分子的高活性官能团磷酸酯基与钛合金表面结合。对于吸附机理, 作者课题组在论文^[19]中对壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯 (PPE) 与钛合金表面的成键形式进行了深入探究。通过 XPS 对使用 PPE 溶液润滑后的钛合金试样磨痕内外进行检测, 分析元素谱图, 发现磨痕内存在磷元素, 而磨痕外未检测到磷元素, 这说明磨痕内部存在含磷化合物; 进一步分析磨痕内外氧元素窄谱, 与磨痕外明显不同的是, 磨痕内出现了 P—O—Ti (531.6 eV) 和 P—OH (532.8 eV), 由此可推断, 磷酸酯分子和 Ti-6Al-4V 基底之间通过 P—O—Ti 共价键相连。在摩擦过程中形成的化学吸

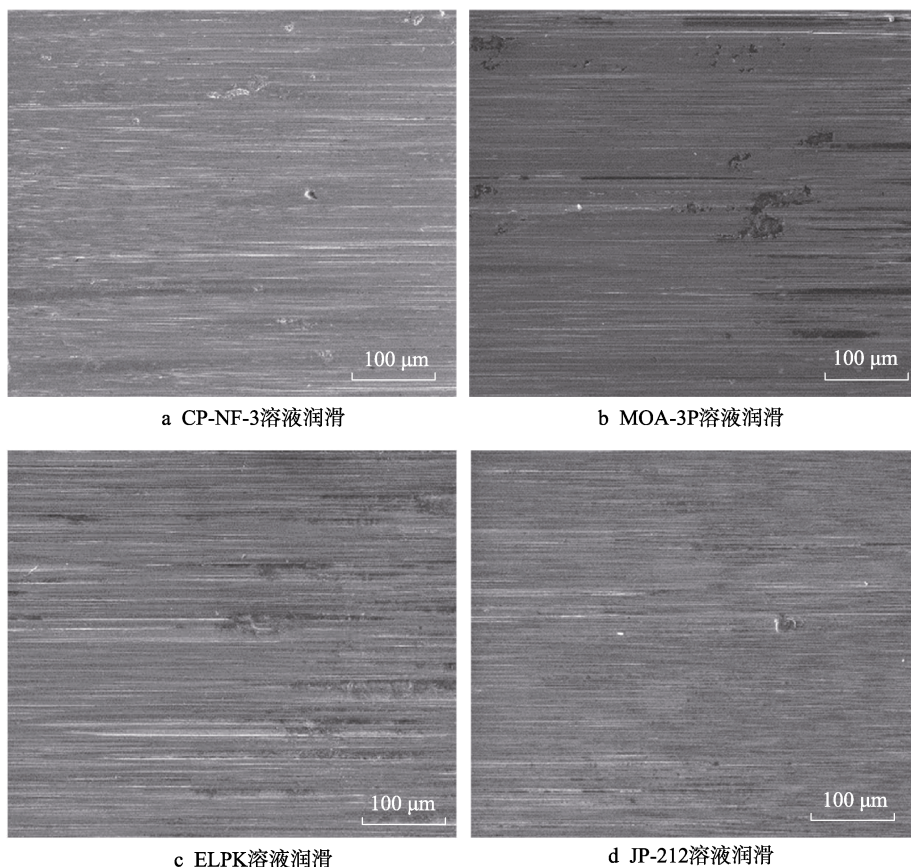


图4 不同磷酸酯溶液润滑钛合金的磨痕表面 SEM 微观形貌

Fig.4 SEM micrographs of worn surface on titanium alloy lubricated by phosphate ester: (a) CP-NF-3; (b) MOA-3P; (c) ELPK; (d) JP-212

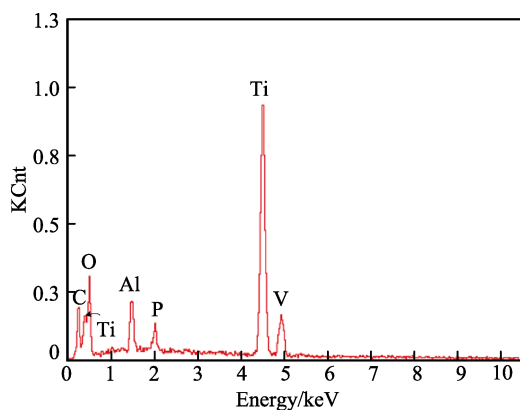


图5 磨痕内 EDS 能谱图

Fig.5 EDS analysis of the worn surface

附层与基底紧密结合,不易被挤出接触区,起到很好的润滑和承载作用。

2.3 胺对磷酸酯水溶液润滑性能的影响

水基切削液在使用过程中, pH 值通常需要保持在 8.0~10.0,以防止腐蚀工件和机床,并避免细菌侵扰。为维持 pH 值稳定,切削液中需要具有一定的碱储备值,中和酸性物质。二甘醇胺(DGA)和三乙醇胺(TEA)是金属加工液中常用的两种调节 pH 值的有机碱类物质,使用其将 2% 的四种溶液的 pH 值调

节至 9.0,并与原溶液的摩擦系数进行对比。二甘醇胺和三乙醇胺是非离子表面活性剂(含有水溶性基团—NH₂),在金属氧化物的催化作用下可保持化学稳定,从而延长切削液的使用寿命^[22]。

图 6 所示为几种不同碱性溶液润滑时的摩擦系数。其中,加入胺调节溶液 pH 值之后,除 CP-NF-3 溶液外,其它溶液的摩擦系数均有所变大,且波动性增强,说明二甘醇胺和三乙醇胺均会对这三种溶液润滑性产生不利影响。而三乙醇胺及二甘醇胺调节 CP-NF-3 磷酸酯溶液 pH 值后,摩擦系数变化很小,稳定在 0.20 左右,溶液依然保持很好的润滑性。因此,可将其作为润滑主剂,并复配有机碱,用于钛合金切削液的体系设计中。

2.4 钛合金攻丝测试

攻丝是钛合金切削加工中最困难的工序之一,尤其是攻制小螺纹。钛合金攻丝扭矩较大,约是 45 号钢的 2 倍,丝锥刀齿易磨损、崩刃,甚至会被“咬死”在螺纹孔内导致丝锥折断。因为钛合金的弹性模量小,螺纹表面在压力作用下会发生较大回弹,丝锥与工件的接触面积增大,导致摩擦扭矩变大、磨损加剧。此外,攻丝屑细小,散热性差,极易发生粘刀现象,造成排屑困难。因此,需要在丝锥和钛合金孔表面形

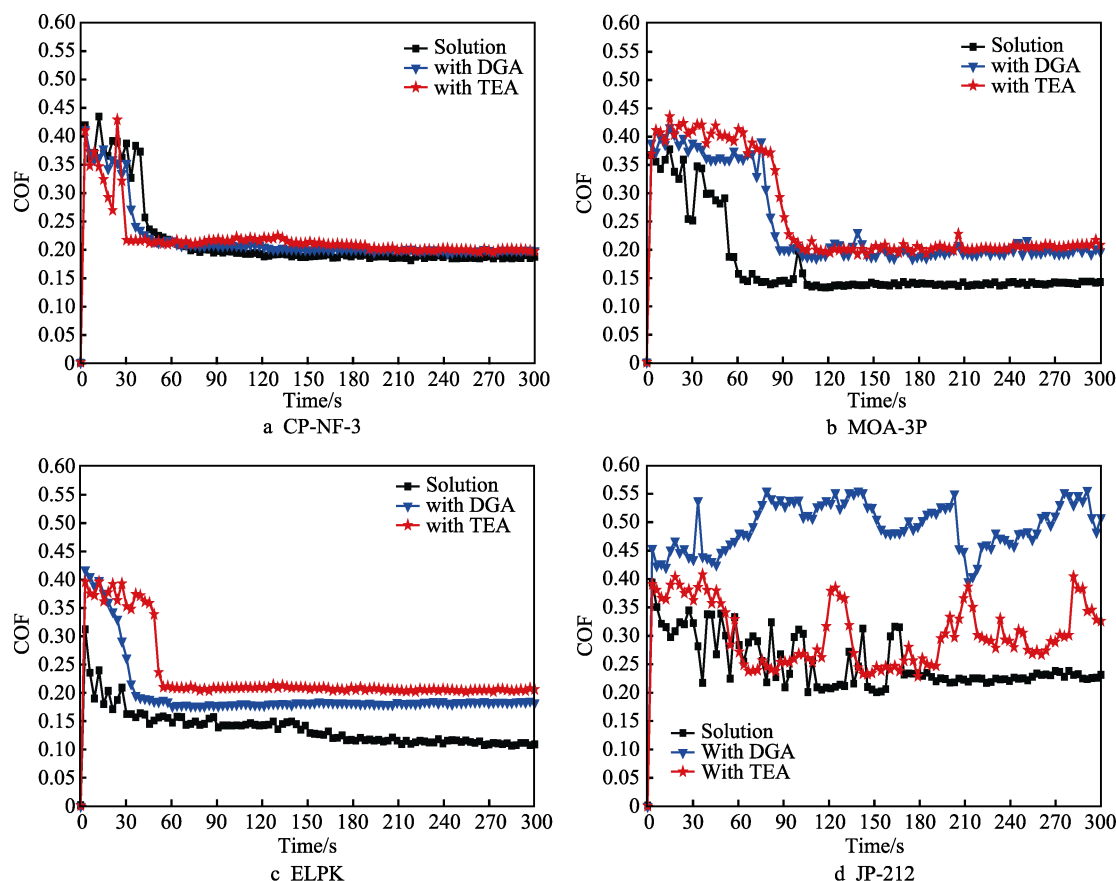


图 6 四种磷酸酯溶液通过二甘醇胺和三乙醇胺调节 pH 后的摩擦系数曲线图
Fig.6 COF curves of four kinds of phosphate esters with pH adjusted by DGA and TEA

成良好的润滑膜，以减小摩擦，降低粘着，提高攻丝效率和丝锥寿命。本文通过攻丝扭矩实验来评价切削液的渗透性及润滑性。

使用上述经二甘醇胺调节 pH 值的 2%CP-NF-3 溶液与 5%的商用乳化液 Emulcut 进行对比测试，分别在直径为 3.7 mm、深度为 20 mm 孔的钛合金标准试样上进行攻丝。为了防止试验过程中丝锥过快折断，设置了保护扭矩为 350 N·cm，当扭矩超过预设最大扭矩值时，设备停止工作。商用乳化液及磷酸酯溶液的攻丝试验结果如图 7 所示。当采用商用乳化液润滑，丝锥进入深度达到 5.2 mm 时，扭矩迅速增长，超过预设安全范围，试验停止，丝锥无法深入。对于磷酸酯溶液，丝锥可顺利攻入深度为 20 mm 的孔内，扭矩稳定在 220 N·cm 左右。扭矩大小与润滑液的渗透性及润滑极压性直接相关。由于孔径较小，需要溶液具有很好的渗透性，且能够在丝锥及钛合金表面形成有效的润滑膜，才能有效地降低摩擦和粘着，保证攻丝过程顺利进行。而当润滑性不足时，则会出现商用乳化液的现象，扭矩随丝锥向下运动而迅速增大，导致攻丝过程无法顺利进行，这也是钛合金难加工的一个典型表现。攻丝试验结果明显可看出，相比商用乳化液，磷酸酯水溶液具有很好的渗透性和润滑性，能够显著提高攻丝效率及丝锥寿命。

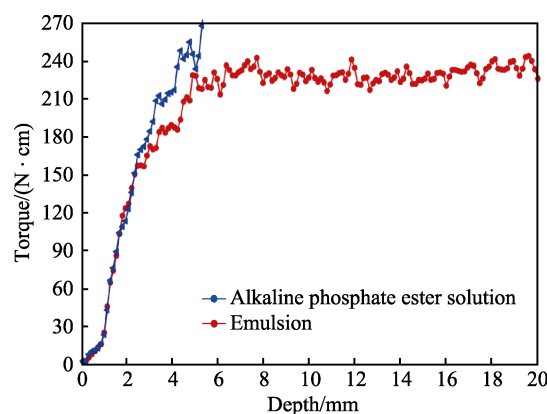


图 7 磷酸酯溶液与商用乳液钛合金攻丝扭矩图
Fig.7 Tapping torque of titanium alloy with phosphate ester and commercial emulsion

3 结论

1) 对于钛合金/硬质合金摩擦副，切削油润滑效果差，其摩擦系数高于 0.5，且表面磨损严重；水基切削液表现出较好的润滑抗磨性能，其摩擦系数稳定在 0.25。

2) 磷酸酯类添加剂水溶液在质量分数为 2%时，可对钛合金产生优异的润滑作用，其摩擦系数稳定且低至 0.13 左右，表面光滑且无明显粘着撕裂痕迹。

3) 加入二甘醇胺及三乙醇胺两种有机碱可将磷酸酯溶液 pH 值调节至 9.0, 针对 MOA-3P 与 ELPK 磷酸酯溶液, 其摩擦系数增大, 但对 CP-NF-3 溶液, 摩擦系数几乎不变, 依旧保持稳定的润滑性能。

4) 碱性磷酸酯水溶液在典型攻丝工况下, 扭矩稳定在 220 N·cm, 而商用乳液扭矩大于 350 N·cm, 测试表明, 加入二甘醇胺的碱性磷酸酯 CP-NF-3 水溶液具有优异的润滑性及渗透性。

参考文献:

- [1] LITTLEFAIRB A P G. Machining of titanium alloy (Ti-6Al-4V)—Theory to application[J]. *Machining science and technology*, 2015, 19(1): 1-49.
- [2] VEIGA C, DEVIM J P, LOUREIRO A J R. Properties and applications of titanium alloys: A brief review[J]. *Reviews on advanced materials science*, 2012, 32(2): 133-148.
- [3] 陈五一, 袁跃峰. 钛合金切削加工技术研究进展[J]. *航空制造技术*, 2010(15): 26-30.
CHEN Wu-yi, YUAN Yue-feng. Research development of cutting technology for titanium alloy [J]. *Aeronautical manufacturing technology*, 2010(15): 26-30.
- [4] PRAMANIK A. Problems and solutions in machining of titanium alloys[J]. *The international journal of advanced manufacturing technology*, 2014, 70: 919-928.
- [5] BRINKSMEIER E, MEYER D, HUESMANN-CORDES A G, et al. Metalworking fluids-mechanisms and performance[J]. *CIRP annals-manufacturing technology*, 2015, 64(2): 605-628.
- [6] 刘镇昌. 切削液技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
LIU Zhen-chang. *Cutting fluid technology*[M]. Beijing: China Machine Press, 2009.
- [7] RATOI M, SPIKES H A. Lubricating properties of aqueous surfactant solutions[J]. *Tribology transactions*, 1999, 42(3): 479-486.
- [8] HUESMANN-CORDES A G, MEYER D, BRINKSMEIER E, et al. Influence of additives in metalworking fluids on the wear resistance of steels[J]. *Procedia CIRP*, 2014, 13: 108-113.
- [9] 付巧连. 添加剂在微乳液中对铝-钢润滑性能影响的研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2013.
FU Qiao-lian. Research on the lubricating property of additives on the aluminum and steel in micro-emulsion[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2013.
- [10] LI C X, XIA J, DONG H. Sliding wear of TiAl intermetallics against steel and ceramics of Al₂O₃, Si₃N₄ and WC/Co[J]. *Wear*, 2006, 261(5-6): 693-701.
- [11] QU J, BLAU P J, WATKINS T R, et al. Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces[J]. *Wear*, 2004, 258(9): 1348-1356.
- [12] NIU Q, ZHENG X, CHEN M, et al. Study on the tribological properties of titanium alloys sliding against WC-Co during the dry friction[J]. *Industrial lubrication and tribology*, 2014, 66(2): 202-208.
- [13] SHARMA M D, SEHGAL R. Experimental study of friction and wear characteristics of titanium alloy (Ti-6Al-4V) under lubricated sliding condition[J]. *Industrial lubrication and tribology*, 2014, 66(2): 174-183.
- [14] CHENG J, YANG J, MA J, et al. The tribological behavior of a Ti-46Al-2Cr-2Nb alloy under liquid paraffine lubrication[J]. *Tribology letters*, 2012, 46(3): 233-241.
- [15] WANG F, BI Q, WANG X, et al. Sliding friction and wear performance of Ti6Al4V in the presence of surface-capped copper nanoclusters lubricant[J]. *Tribology international*, 2008, 41(3): 158-165.
- [16] WU X, WANG D, YANG S. Tribochemical investigation of tungsten carbide/titanium alloy tribo-couples under aqueous lubrication[J]. *Wear*, 2000, 237(1): 28-32.
- [17] JIMÉNEZ A E, BERMÚDEZ M. Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact[J]. *Tribology letters*, 2009, 33(2): 111-126.
- [18] JIMÉNEZ A E, BERMÚDEZ M D. Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact. part2: Friction, wear and surface interactions at high temperature[J]. *Tribology letters*, 2010, 37(2): 431-443.
- [19] YANG Y, ZHANG C, WANG Y, et al. Friction and wear performance of titanium alloy against tungsten carbide lubricated with phosphate ester[J]. *Tribology international*, 2016, 95: 27-34.
- [20] TOMALA A, KARPINSKA A, WERNER W S M, et al. Tribological properties of additives for water-based lubricants[J]. *Wear*, 2010, 269(11): 804-810.
- [21] KAJDAS C. Additives for metalworking lubricants—A review[J]. *Lubrication science*, 1998, 4(1): 385-409.
- [22] LOTIERZO A, PIFFERI V, ARDIZZONE S, et al. Insight into the role of amines in metal working fluids[J]. *Corrosion science*, 2016, 110: 192-199.
- [23] RATOI M, SPIKES H A. Lubricating properties of aqueous surfactant solutions[J]. *Tribology transactions*, 1999, 42(3): 479-486.
- [24] TOMALA A, KARPINSKA A, WERNER W S M, et al. Tribological properties of additives for water-based lubricants[J]. *Wear*, 2010, 269(11-12): 804-810.
- [25] TOMALA A, NAVEIRA-SUAREZ A, PASARIBU R, et al. Behaviour of corrosion inhibitors under different tribological contact[J]. *Tribology letters*, 2012, 45(3): 397-409.
- [26] GOUZMAN I, DUBEY M, CAROLUS M D, et al. Monolayer vs. multilayer self-assembled alkylphosphonate films: X-ray photoelectron spectroscopy studies[J]. *Surface science*, 2006, 600(4): 773-781.
- [27] ZHANG C X, LIU Y H, WEN S Z, et al. Poly (vinylphosphonic acid) (PVPA) on titanium alloy acting as effective cartilage-like superlubricity coatings[J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2014, 6(20): 17571-17578.