纳米铜颗粒作为 50CC 润滑油添加剂的摩擦学性能研究*

于鹤 z^1 , 许 -1, 刘 谦 z^1 , 史佩京 z^1 , 徐滨士 z^2

(1. 装甲兵工程学院 装备再制造工程系、北京 100072; 2. 装备再制造技术国防科技重点实验室,北京 100072)

摘 要:在球盘式与环块式摩擦磨损试验机上考察了有机物修饰的纳米铜颗粒作为50CC润滑油添加剂的摩擦磨损性 能,采用 SEM 和 EDS 分析了磨损表面形貌和表面膜元素组成及含量。结果表明:采用有机物修饰的纳米铜颗粒作为 添加剂在润滑油中存在一个最佳的添加量,在此浓度下的润滑油在不同载荷条件下都具有良好的抗磨减摩性能,纳米 铜粒子的加入还在一定程度上提高了油品的承载能力,降低了摩擦热。综合分析认为,纳米铜颗粒的摩擦学作用机制 是在摩擦接触区高温高压的作用下形成低剪切强度的铜保护膜。

关键词:抗磨减摩;润滑油添加剂;纳米铜;承载能力

中图分类号:TH117 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2005)02-0023-04

Tribological Behavior of Nano-Cu Particles as Additive in 50CC Lubricating Oil

YU He-long, XU Yi, LIU Qian, SHI Pei-jing, XU Bin-shi

(1. Department of Equipment Remanufacturing Engineering of Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072; 2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing 100072)

Abstract: The anti-wear and friction reducing performance of nano-Cu particles as lubricating oil additive was evaluated on ball on disc and ring on block testers. The worn surface morphology and composition of surface film were analyzed by means of scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscope (EDS). The results indicated that there exists an optimal content of nano-Cu particles in oil, at witch the anti-wear and load-carrying capacities of the oil with nano-Cu particles are improved, and the friction coefficient and frictional heat are decreased. The mechanism can be explained by a boundary lubrication film composed of Cu, which has a low shearing strength, formed under the high temperature and pressure during the friction process.

Key words: anti-wear and friction reducing; lubricating oil additive; nano-Cu; load-carrying ability

抗磨减摩性能是润滑剂的主要性能之一,通常 在研究或开发润滑油产品时要优先考虑。润滑油作 为一种重要的石油产品,主要以加入各种有机或无 机添加剂来提高其润滑性能,其服役行为在很大程 度上取决于润滑油添加剂的性能[1]。可以说润滑油 质量的每一次飞跃,其实质都是添加剂技术发展的 结果,科学地选择与使用添加剂是延长机器设备使 用寿命的有效途径之一。近年来,纳米科技的发展 与纳米材料的出现,为人们提供了一种很好的润滑 材料。国内外学者受到纳米颗粒低熔点、低密度、 表面积大和相转变温度低等特点的启示,研究将其

1.1 基础油与添加剂

试验部分

减摩机理进行了探讨。

试验用基础油为 50 CC 润滑油;采用惰性无水 溶液甲苯将表面改性剂钛酸酯偶联剂和胺类化合 物进行稀释,将稀释的表面改性剂按照一定的比例 滴加到纳米铜中,经过升温、搅拌、分馏等工艺, 除去惰性溶剂后即制得表面改性的纳米铜颗粒添

加剂。将表面改性的纳米铜颗粒以不同比例添加到

作为润滑油添加剂来使用,发现纳米材料的各种奇 特性质使含有纳米颗粒的添加剂具有许多一般润

滑油添加剂不可比拟的优良性能,纳米颗粒的加入

能够改善重载、高温和振动条件下的摩擦学性能,

实现增加润滑,减少磨损[2~7]。文中分别利用球盘

式与环块式摩擦磨损试验机评价了纳米铜颗粒作

为 50 CC润滑油添加剂的摩擦学性能,并对其抗磨

基金项目: *国家自然科学基金重点项目(50235030)和总装"十五" 维修技术预先研究项目共同资助。

作者简介:于鹤龙(1979-),男(满),吉林四平人,硕士生。

收稿日期:2004-09-16;修回日期:2004-10-24

基础油中,在加热的条件下进行机械搅拌,超声分散后得到分散均匀的待测油样。

1.2 摩擦磨损试验

在波兰产 T-11 型球/盘式摩擦磨损试验机上考察了纳米铜颗粒添加量对 50CC 润滑油摩擦学性能的影响。试验负荷 45 N,试验机主轴转速 96 r/min,摩擦直径 r=10 mm,磨损时间 30 min;上试样采用洛阳轴承厂产 GCr15 钢球,硬度 $61\sim63$ HRC,直径 R=6.35 mm,下试样采用磨削加工的普通 45 #钢圆盘,尺寸为 ϕ 25.4 mm \times 6.0 mm,硬度 210 HB;试验自室温(25)开始。

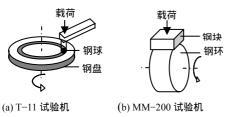


图 1 摩擦磨损试验机原理

Fig.1 Schematic diagram of friction and wear test (a) MM-200test (b)T-11test

表 1 含不同质量分数纳米铜油样的摩擦磨损性能 Table1 Effect of nano-Cu concentration on friction and wear performance of oil

| 纳米铜 添加量 w/10 ⁻² | 0 | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 1 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 钢盘磨 损量/mg | 0.477 | 0.417 | 0.192 | 0.242 | 0.185 | 0.269 |
| 摩擦因数/ μ | 0.120 | 0.116 | 0.090 | 0.100 | 0.102 | 0.104 |

在MM-200 型环/块式摩擦磨损试验机上考察了最佳纳米铜含量条件下润滑油的摩擦磨损性能。环/块试验上试样 $45^{\#}$ 钢块的尺寸为 ϕ $16~\text{mm} \times 30~\text{mm} \times 10~\text{mm}$ 、硬度 210~HB;下试样 $45^{\#}$ 钢环的尺寸 ϕ $16~\text{mm} \times 40~\text{mm} \times 10~\text{mm}$ 、硬度 210~HB;试验时钢块固定不动,圆环转速为 400~r/min,试验时间为 120~min;试验自室温(25~)开始。

1.3 摩痕表面分析

摩擦磨损试验结束后,用丙酮溶液超声清洗球/盘试验中钢盘试样与环/块试验中钢块试样,然后采用 DP-12 型 OLYMPUS 光学显微镜和 Quanta- 200型 SEM 观察摩痕表面形貌,记录磨痕宽度 d;采用GENESIS 型 EDS 分析摩痕表面的元素组成及含量。

2 结果与讨论

2.1 纳米铜颗粒添加量对润滑油摩擦磨损性能的 影响

表 1 列出了球/盘试验中含不同质量分数纳米铜颗粒的油样的摩擦学性能。可以看出,在试验的添加范围内,纳米铜颗粒能显著改善基础油的抗磨减摩性能。含 0.05 %、0.5 %纳米铜油样的抗磨性能较好,相应的磨损量同基础油润滑下相比分别减小了 60 %与 61 %;含 0.05 %纳米铜油样的减摩性能最佳,相应的摩擦因数同基础油润滑下相比减小了 25 %,随着纳米铜浓度的增大,相应的摩擦因数有所增大,但仍小于基础油润滑下摩擦因数。

2.2 载荷对润滑油摩擦磨损性能的影响

由文 2.1 中纳米铜颗粒添加量对润滑油摩擦磨损性能影响的分析可以得到,试验中所用的纳米铜颗粒在润滑油中的最佳添加量为 0.05 %,在此浓度下,采用 MM-200 型摩擦磨损试验机研究了转速400 r/min 时载荷条件对润滑油抗磨减摩性能的影响。图 2 为钢块试样的失重与载荷关系图。可以看到,纳米铜油样润滑下钢块的磨痕宽度明显小于基础油润滑下钢块的磨痕宽度,并且随着载荷的增加,两者的差值逐渐增大。在载荷分别为 98 N、392 N、784 N 时,加入 0.05 %纳米铜颗粒的 50CC 润滑油润滑下的钢块的磨痕宽度分别降低了 6.3 %、19.1 %、25.5 %,说明在高载的条件下,纳米铜颗粒提高基础油抗磨性能的作用更加明显。

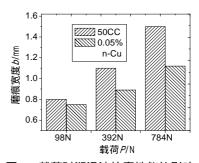


图 2 载荷对润滑油抗磨性能的影响

Fig.2 Effect of load on anti-wear property of oil

图 3 为不同润滑条件下摩擦因数与载荷的关系曲线。可以看出,基础油的摩擦因数随着载荷的增加先略有降低,后又升高,而纳米铜油样的摩擦因数随着载荷的增加而减小。在试验载荷分别为 98 N、392 N、784 N 时,添加了纳米铜后的润滑油的

摩擦因数较基础油分别降低了 2.4 %、23.5 %、35.6 %。当载荷加大到 1176 N 时,采用基础油润滑的摩擦副发生了卡死,润滑油开始冒烟,试验因润滑油的失效而无法继续,而纳米铜油样在相同条件下仍表现出了较好的润滑性能,说明纳米铜颗粒的加入,能有效地提高润滑油的承载能力,降低摩擦热。

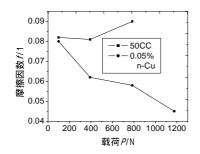


图 3 载荷对润滑油摩擦因数的影响

Fig.3 Effect of load on friction coefficient of oil

3 摩损表面分析与摩擦学作用机制探讨

3.1 磨痕表面形貌观察与 EDS 分析

图 4~图 6 为环 / 块试验中钢块的磨痕形貌。可以看到,基础油润滑下的金属表面存在较多的犁

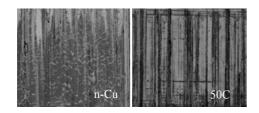


图 4 载荷 98 N 条件下钢块磨痕形貌 ×100

Fig.4 Wear trace morphology of block at load of 98 N x 100

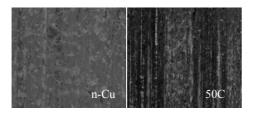


图 5 载荷 392 N 条件下钢块磨痕形貌 × 200 Fig.5 Wear trace morphology of block at load of 392N × 200

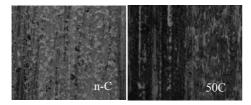


图 6 载荷 784 N 条件下钢块磨痕形貌 × 200 Fig.6 Wear trace morphology of block at load of 784 N × 200

沟,随着载荷的加大,犁沟明显加深、加宽,磨损逐渐加剧。在载荷为 392 N 时,摩擦表面出现了粘着现象,当载荷增大到 784 N 时,粘着磨损趋于严重。采用纳米铜油样润滑的试样磨损较轻,没有明显的犁沟,磨痕表面比较平整,磨损状况随载荷的增大变化不大,在高载时没有出现明显的粘着。加入了纳米铜颗粒后润滑的摩擦表面的颜色较基础油润滑下的磨痕表面的颜色浅,在光学显微镜下观察前者呈浅黄色。

对磨痕表面进行能谱分析的结果表明,摩擦表面的浅黄色物质由铜元素构成。表 2 列出了不同试验载荷下钢块磨痕表面成分 EDS 分析结果。可以看出,随着试验载荷的加大,钢块磨痕表面 Cu 含量增加,对应于摩擦过程中的摩擦因数与磨损量降低。从图 4~图 6 中对环块试验中钢块磨痕表面的形貌观察还可以看到,在载荷为 98 N时,磨痕表面由不连续的条状铜膜构成,当载荷加大时,铜膜在摩擦表面覆盖的密度加大,对应于磨痕表面 Cu含量的增加,当载荷达到 784 N 时,摩擦表面基本为连续的铜膜所覆盖。

表 2 环/块试验中磨痕表面成分 EDS 分析结果 Table 2 Chemical composition on the worn surface of blocks at different load by EDS

| ## DAI | | | |
|--------|-------|------|--|
| 载荷 P/N | Fe | Cu | |
| 98 | 99.44 | 0.56 | |
| 196 | 98.94 | 1.06 | |
| 392 | 98.67 | 1.33 | |

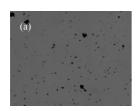
3.2 纳米铜粒子摩擦学作用机制探讨

关于纳米颗粒的摩擦学作用机制主要有以下几种观点:吸附、渗透和摩擦化学反应观点、"球轴承"观点、沉积成膜观点、第三体观点及载体作用观点题。通过对磨痕形貌的分析,并结合磨痕表面成分的EDS分析结果,作者认为纳米铜颗粒的抗磨减摩作用主要通过对摩擦表面的修复以及在摩擦表面成膜两种途径实现,其作用机制可如图7所示概括为6个过程: 进行表面改性后的纳米铜颗粒的油溶性提高,纳米颗粒均匀稳定的分散在润滑油中;由于纳米铜的熔点很低,在摩擦过程中的局部温度、压力等作用使分散在润滑油中的部分纳米铜颗粒熔化或烧结,部分粘着或团聚成为体积较大的颗粒;

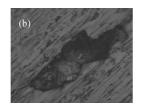
铜的纳米颗粒与团聚后的大颗粒在摩擦副的相

对运动过程中被带到划痕与微损伤处并对其进行填 补; 铜颗粒继续填补摩擦表面使其更加光滑平 整,摩擦微凸体的尺寸减小,有利于纳米铜的铺展;

摩擦接触区局部温度不断升高,纳米铜颗粒在高 温高压的作用下熔化,熔融、半熔融或烧结状态的 铜颗粒在两摩擦表面的作用下被铺展成膜; 荷条件使成膜过程加快,纳米铜在摩擦表面形成连 续的表面膜。



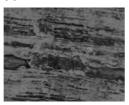
(a) 在油中分散 ×1000



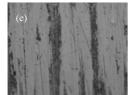
(b) 部分受热熔聚 × 500



(c) 填充磨痕表面 × 500



(d) 实现表面修复 × 500





(e) 形成条状铜膜 ×1000 (f) 形成连续铜膜 ×200

图 7 纳米铜颗粒的摩擦学作用过程

Fig.7 Tribological mechanics of nano-Cu particlrs as lubricating oil additive (a) dispersed in oil (b) melted when heated (c)packing the rubbed surface (d)repair worn surface (e)strip copper films formed(f)a continuous copper film formed

铜作为一种软金属,具有剪切强度低、能发生 晶界滑移的特点,只要在摩擦副表面有一层微米级 甚至纳米级的薄膜就可以起到润滑作用[9,10]。铜膜 能将摩擦副有效地隔开,防止微凸体的直接接触, 起到抗磨作用,同时提高基础油的承载能力。在高 载时,摩擦过程中的局部高温使纳米铜颗粒在高温 高压的作用下更易铺展,形成的铜膜更加致密,铜 膜的低剪切强度减少了高载时的粘着磨损, 使纳米 铜作为润滑油添加剂表现出良好的抗磨减摩性能。

4 结 论

(1) 纳米铜颗粒作为润滑油添加剂具有良好的

抗磨减摩性能,能在一定程度上降低摩擦热,提高 基础油的承载能力。

- (2) 纳米铜颗粒作为润滑油添加剂的抗磨减摩机 理是在摩擦的过程中,填补摩擦表面的划痕与微损 伤,继而在摩擦表面形成了一层低剪切强度的铜膜。
- (3) 纳米铜颗粒作为润滑油添加剂在高载时具 有更好的抗磨减摩性能,因为高载时摩擦过程中的 高温高压使润滑油中的纳米铜颗粒更容易在摩擦 表面铺展成膜。

参考文献:

- [1] 颜志光. 润滑材料与润滑技术 [M]. 北京. 中国石 化出版社,2000.
- [2] Gao Y J , Zhang Z J , Xue Q J , et al. Study on the friction and wear properties of GCr15 steel under lubrication of water containing oleic acid-modified TiO₂ nanoparticle [J]. Tribology, 2000, 20(1): 22-25.
- [3] Zhang Z F, Liu W M, Xue Q J. Tribological properties of LaF₃ nanocluster modified with compound containing nitrogen [J]. Tribology, 2000, 20(3): 217-219.
- [4] 郭延宝,许一,徐滨士,等.纳米铜粉作为润滑油 添加剂时的"负磨损"现象研究[J]. 中国表面工程, 2004, 17(2):15-17.
- [5] Hu Z S, Wang L G, Huang J, et al. Preparation and tribological properties of nanometer copper borate as lubricating oil additive in liquid paraffin [J]. Tribology, 2000, 20(4): 292-295.
- [6] Gupta B K, Bhushan B. Fullerene particle as an additive to liquid lubricants and greases for low friction and wear [J]. Lubrication Engineering , 1994, 50(7): 524-528.
- [7] 史佩京,许一,刘谦,等.纳米复合自修复添加剂 的制备及其在发动机上的应用 [J]. 中国表面工程, 2004, 17(2):37-40.
- [8] 牟国俊,赵斌.润滑油中无机纳米添加剂的研究进 展 [J]. 润滑油. 2004, 19(1):59-61.
- [9] 夏延秋. 纳米级金属粉改善润滑油的摩擦磨损性能 实验研究 [J]. 润滑油, 1998, 13(6):37-40.
- [10] Yao J B , Dong J X. A Tribocatslysis reaction in boundary-an antiwear synergism between borates and copper oleate [J]. Lubrication Engineering , 1995 , 51(3):231-233.

作者地址:北京丰台杜家坎 21 号 100072 装甲兵工程学院 装备再制造工程系

Tel: (010) 51133149; E-mail: helong.yu@163.com