

铜纳米添加剂的制备及其摩擦学性能分析*

王晓丽, 徐滨士, 于鹤龙, 许一

(装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: 采用 KBH_4 液相还原法制备了纳米铜颗粒, 通过X射线衍射和透射电镜分析, 得出所制备的纳米铜颗粒的粒径约为 20 nm的圆球形颗粒。分析了表面修饰的纳米铜颗粒作为润滑油添加剂的摩擦学性能和作用机理, 结果表明纳米铜的加入, 能在磨损表面形成一层润滑性的铜膜, 从而能够有效地改善润滑油的抗磨减摩性能, 降低润滑油的摩擦因数, 减小摩擦副的磨损量, 并得出纳米铜添加剂的最佳用量。

关键词: 铜纳米添加剂; 制备; 摩擦学性能; 抗磨减摩

中图分类号: TH117

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)05-0024-04

Preparation and Tribological Properties Analysis of Nano-Cu Additive in Lubricating Oil

WANG Xiao-li, XU Bin-shi, YU He-long, XU Yi

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing 100072, P.R.China)

Abstract: The preparation of Cu nanoparticles using KBH_4 liquid phase reducing method was investigated. The results of XRD and TEM analyses indicated that the prepared Cu shows circular nanoparticles with grain size of 20 nm. As lubricating oil additive, the tribological properties and function mechanism of Cu nanoparticles were studied, the addition of nano-Cu could improve anti-wear and friction reducing properties of lubricating oil, reduce friction coefficient and decrease wear extent. Finally the concentration of nano-Cu was optimized.

Key words: Cu nano-additive; tribological properties; anti-wear and friction reducing

0 引言

纳米材料是近几年兴起的新型材料, 因其具有小尺寸效应、量子效应、宏观隧道效应和界面与表面效应, 在电、力、磁、热、光及摩擦学等领域表现出与体相材料炯然不同的特性, 国内外学者一方面积极研究纳米材料特殊性能的基础理论, 另一方面在不断探索和扩大纳米材料在国防工业、航空航天工业以及一些国防支柱产业的应用^[1-3]。

纳米颗粒作为润滑油添加剂的使用可追溯到 20 世纪 50 年代, 但当时添加纳米颗粒不是以优化摩擦副材料表面为主要目的, 进入 80 年代后, 国内外学者注意到纳米颗粒具有抗磨减摩作用, 继而展开了将纳米颗粒作为润滑油添加剂的研究、应用和开发。金属纳米铜作为润滑油添加剂具有较好的减摩抗磨作用, 并在摩擦过程中对磨损表面形成一层保护膜, 从而对摩擦表面起到自修复的作用^[4,5]。

收稿日期: 2005-07-08; 修回日期: 2005-09-08

基金项目: *国家自然科学基金重点项目 (50235030)

作者简介: 王晓丽(1966-), 女(汉), 河北衡水市人, 工程师, 博士。

随着纳米科技的发展, 人们已经成功制备出各种纳米颗粒, 制备方法多种多样^[6-8]。文中采用液相还原法制备了粒度为 20 nm的铜颗粒, 并对纳米铜颗粒的摩擦学性能进行了研究。

1 纳米铜的制备

1.1 试验方法

试验用品为: 还原剂硼氢化钾(KBH_4)粉末、硫酸铜晶体($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钾(KOH)和络合剂 EDTA。试验设备为功率是 100 W的 JJ - 1 型精密增力电动搅拌机。

称 36 g KOH在水浴条件下充分溶解于蒸馏水中形成浓碱溶液, 然后称取 3.5 g KBH_4 溶于 KOH 碱溶液制成 KBH_4 的碱溶液。用干燥箱加热除去 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体中的结晶水, 然后称取 28 g 干燥的 CuSO_4 , 在水浴条件下充分溶解于蒸馏水中形成 CuSO_4 溶液, 然后称取 7 g EDTA 溶于 CuSO_4 溶液中形成络合液。

在电动搅拌器的强力搅拌条件下, 将 KBH_4 碱

溶液用滴管快速滴入CuSO₄的络合液中,溶液中有紫红色的物质生成。

1.2 纳米铜的表征

将制得的紫红色颗粒状物质过滤,然后放在真空干燥箱中烘干,干燥后的颗粒采用 D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪进行物相分析(XRD),其分析结果如图1所示:

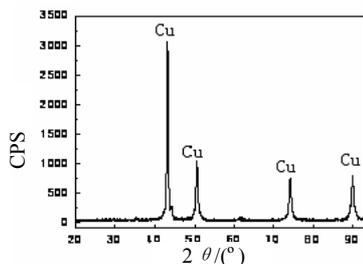


图1 颗粒的XRD分析图像

Fig.1 XRD analysis on particles

从图1所制备的颗粒的X射线衍射图像可知,采用KBH₄液相还原法可以制备出纯净的铜颗粒。

采用KBH₄液相还原CuSO₄的方法来制备纳米铜,其反应方程式为:



KBH₄是一种强还原剂,在空气中稳定,与酸和氧化剂有燃烧的危险,与水接触会缓缓地散发出氢气,在碱性溶液中稳定,因此要把它溶解在KOH碱溶液中。EDTA量种应用最为广泛的络合剂,它使CuSO₄溶液中的Cu²⁺以络离子Cu(EDTA)₂²⁻的形式存在,在反应过程中,通过Cu²⁺和Cu(EDTA)₂²⁻之间的动态平衡,使纳米铜平稳地生成。

纳米铜颗粒的尺寸大小和形态,通过H800型透射电镜(TEM)进行分析,其分析结果如下图所示:

从以图2的透射电镜分析图像可以看出,所研

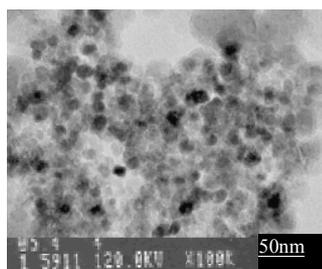


图2 纳米铜的透射电镜分析图像

Fig.2 TEM image of Cu nanoparticles

制的纳米铜颗粒为圆球形,颗粒大小较为均匀一致,粒径大约为20 nm。

2 摩擦学性能分析

2.1 摩擦磨损性能评价

将KBH₄液相还原制备的纳米铜颗粒洗净至中性,然后放在玛瑙罐中并添加适量的油酸,采用球磨机进行包覆处理,即得纳米铜润滑油添加剂。

将纳米铜添加剂以0.1%、0.15%、0.175%、0.5%和1.0%的添加量分别加入到基础油650SN中,采用MM-200摩擦磨损试验机进行摩擦学性能分析,试验载荷为400 N;转速为200 r/min;时间为1 h,以45钢为摩擦材料,与基础油650SN作对比,考察不同纳米铜添加量对润滑油摩擦磨损性能的影响。

纳米铜添加量对润滑油减摩性能的影响以纳米铜添加量与摩擦因数的关系来表示,结果如图3所示:

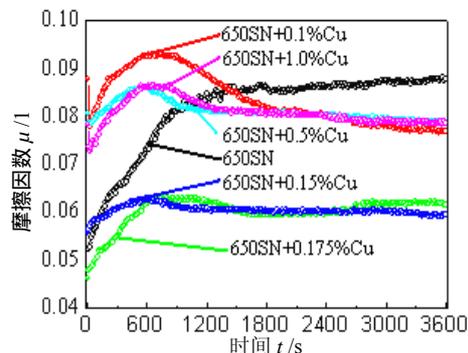


图3 摩擦因数和纳米铜添加量的关系曲线

Fig.3 Relationship curve between friction coefficient and concentration of n-Cu

从图3摩擦因数和纳米铜添加量的关系曲线可知,纳米铜的加入降低了润滑油650SN的摩擦因数,不同的纳米铜添加量对润滑油摩擦因数的降低程度有所不同,当纳米铜的添加量为基础润滑油的0.15%,可使润滑油的摩擦因数降为最低(0.057)。摩擦因数的降低说明纳米铜添加剂对摩擦表面具有减摩性能,当纳米铜的添加量为基础油650SN的0.15%时,对摩擦表面的减摩效果达到最佳。

纳米铜添加量对润滑油抗磨性能的影响以纳米铜添加量与磨损量的关系来表示,磨损量以试块的平均磨痕宽度来表示,如图4所示:

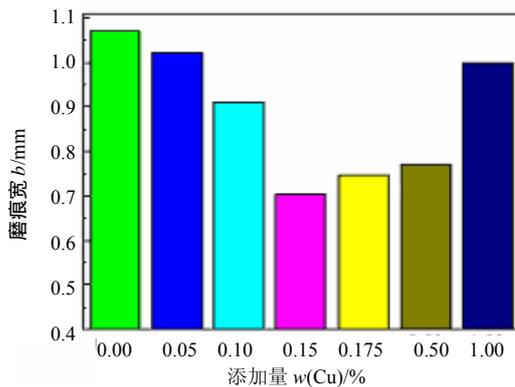


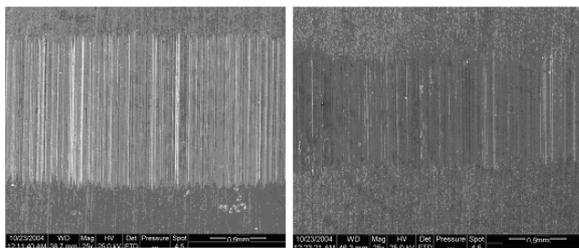
图4 纳米铜添加量与磨损量的关系图

Fig.4 Relationship between concentration of n-Cu and wear track width

从图4 纳米铜添加量与磨损量的关系可知, 纳米铜的加入使试块的磨痕宽度明显地下降了, 不同的添加量使磨块降低的程度不同, 当纳米铜的添加量为 0.15 % 时, 试块的磨痕宽度最小, 与基础油 650SN 相比, 磨痕宽度降低了 32.2 %, 这一结果说明了纳米铜的加入能有效地提高润滑油的抗磨性能。

2.2 抗磨减摩机理分析探讨

润滑油中纳米铜的加入可以改善摩擦表面的形貌, 改变程度通过扫描电子显微镜 (SEM) 和电子能谱 (EDS) 进行分析, 得出如下结果:



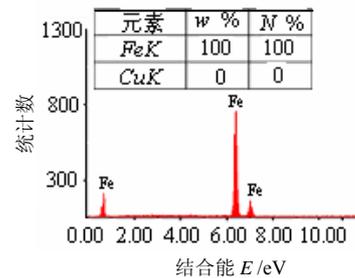
(a)650SN (b)650SN 添加 0.15% n-Cu

图5 磨痕扫描电子显微镜图像

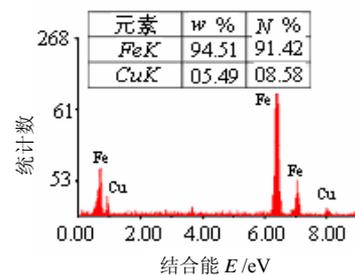
Fig.5 SEM image of wear track (a) 650SN (b) with 0.15% n-Cu

图5 中的(a)(b)两图分别是在基础油 650SN 和在 650SN 中添加 0.15 % n-Cu 添加剂下磨块表面的磨痕扫描电镜图像, 对照两图可以看出, 磨损表面在 650SN 润滑条件下磨痕宽度和磨痕深度都较大, 且有明显的犁沟。加入纳米铜, 磨损表面变得较为光滑, 磨痕宽度也有了显著地减少, 这说明纳米铜添加剂能有效地改善润滑油的抗磨减摩性能。

对以上两种润滑条件下形成的磨痕进行电子能谱分析, 得到如下图所示的结果:



(a) 650SN 下的磨痕



(b) 添加 0.15 % n-Cu 的磨痕

图6 磨痕的 EDS 图像

Fig.6 EDS spectra of wear tracks (a) 650SN (b) 650SN with 0.15% n-Cu

图6 中的(a)(b)两图分别是在基础油 650SN 和在 650SN 中添加 0.15 % n-Cu 添加剂下磨痕表面某微区的电子能谱分析结果, 从图像可知, 在基础油中加入纳米铜, 磨痕表面沉积了 Cu 纳米颗粒, Cu 纳米颗粒具有较好的吸附性和延展性^[9], 在摩擦作用下铺展形成了具有润滑性能的保护膜, 由于这层保护膜的剪切强度比较低, 因而表现出良好的减摩抗磨性能。

3 结论

(1) 通过 KBH_4 液相还原法制备了高纯度的、圆球形的、颗粒大小较为均匀的、粒径大约为 20 nm 的铜颗粒。

(2) 采用 MM-200 型摩擦磨损试验机对所研制的纳米铜添加剂进行了摩擦学性能分析, 分析结果表明纳米铜的加入可降低润滑油的摩擦因数、减小磨损量, 经测试表明当纳米铜添加量为基础油的 0.15 % 时, 可有效地改善润滑油的减摩抗磨性能。

(3) 采用扫描电子显微镜和电子能谱分析手段对纳米铜添加剂的抗磨减摩机理进行了研究, 研

究结果表明,纳米铜的加入可在磨损表面形成一层润滑膜,该润滑膜的形成使润滑油的抗磨减摩性能得到了有效地改善。

参考文献:

- [1] 徐滨士. 纳米表面工程 [M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [2] Chakravorty D, Giri A K. Nanomaterials. Chemistry for the 21st Century [R]. in: C N R. Rao (Ed), Chemistry of Advanced Materials, Blackwell, Oxford, 1993: 217- 235.
- [3] Watzke H J, Fendler J H. Quantum size effects of in situ generated colloidal Cds particals in dioctadecyl dimethyl ammonium chloride surfactant vesicles [J]. J. Phys. Chem., 1987, 91:854-861.
- [4] Yao J B, Dong J X, Xiong R G. Antiwear Synergism of Borates and Copper Oleate [J]. Lubrication Engineering, 1994, 50(9):695-698.
- [5] Yao J B, Dong J X. A Tribocatalysis Reaction in Boundary Lubrication-An antiwear Synergism between Borates and Copper Oleate [J]. Lubrication Engineering , 1995 , 51(3):231-233.
- [6] Suzuki M, Kagawa M , et al. Synthesis of ultrafine single-component oxide particles by the spray-ICP technique [J]. J Materials Science, 1992,27:679-684 .
- [7] Zhu Haitao , Lin Yusheng, Yin Yansheng .A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 277: 100-103.
- [8] Zhao Yanbao, Zhang Zhijun, Dang Hongxin. A simple way to prepare bismuth nanoparticles [J]. Materials Letters, 2004, 58: 790-793.
- [9] 李斌, 沈路涛. 纳米科技 [J]. 焊接学报, 2000, 21(4): 8.

作者地址: 北京丰台杜家坎 21 号 100072

Tel : (010) 66718541

E-mail : WXLi_BH@163.com

(上接第 23 页)

Influence of substrate bias on properties of TiN films with X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy studies [J]. Vacuum Science and Technology, 2004, 24(6):459-464.

- [6] Carrasco C, Segers L, Benavente B, et al. Titanium nitride coatings on copper alloy prepared by dc reactive magnetron sputtering [J]. Materials Processing Technology, 2004, 145(3):371-376.
- [7] Vaz F, Rebouta L, Goudeau Ph, et al. Structural transitions in hard Si-based TiN coatings: The effect of bias voltage and temperature [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146-147:274-279.
- [8] Duyar Ozlem, Kocum Cengiz, Durusoy H Zafer. Preparation and Optimization of High Quality TiN Films [J]. Physics, 2003, 27(6):519-527.
- [9] Li T Q, Noda S, Okada F, et al. Effects of substrate heating and biasing on nanostructural evolution of nonepitaxially grown TiN nanofilms [J]. Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003, 21(6): 2512-2516.
- [10] 贾俊辉, 戚振中. 表面附着力的压痕法测定 [J]. 机械工程材料, 1988,12(6):31-33.

作者地址: 武汉理工大学可靠性工程研究所 430063

Tel: (027) 86540357 E-mail: xqbai@mail.whut.edu.cn

• 学术动态 •

亚太地区船舶机电设备维修技术 国际学术会议召开

由中国造船工程学会主办,大连海事大学、海军工程大学和g国造船工程学会修船技术学术委员会共同承办的“2005’亚太地区船舶机电设备维修技术国际学术会议”,9月24~26日在大连举行。近80名同行专家、学者出席会议,交流学术、技术研究成果。会议特邀装甲兵工程学院马世宁教授作了“未来维修技术发展的主流”专题报告。报告指出新技术、新设备、新材料的发展促进了维修技术的长足进步,维修技术已经成为伴随设备全寿命周期的“健康医生”。只有维修技术与高新机电设备研究同步配套发展,才能使新设备充分发挥效能,才能使维修成为设备安全、高效运行的保障。同时,建设节约型社会也向维修技术提出了新的需求,设备维修与再制造必将成为建设节约型社会的有力技术支撑。报告还指出了未来维修技术的发展趋势、方向和重点,介绍了多种设备维修新技术和应用实例。马教授的报告受到了与会专家的高度评价和热烈欢迎。会议出版了论文集,有需求者请致电(010)66961069或(0411)84726029

(邱 骥)

