

表面修饰纳米硼酸钙的制备及摩擦学性能*

李久盛¹, 郝利峰², 徐小红¹, 张立¹

(1. 中国石油兰州润滑油研究开发中心, 兰州 730060; 2. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 制备了表面修饰油酸的纳米硼酸钙添加剂, 利用 XRD、TEM 和 IR 对其形貌及结构进行了表征, 采用离心分离法考察了纳米硼酸钙在润滑油中的稳定性, 在四球摩擦磨损试验机和 SRV 试验机上考察了油品的抗磨减摩性能, 并用 X 射线光电子能谱 (XPS) 探讨了其润滑机理。结果表明: 纳米硼酸钙添加剂具有良好的分散性、稳定性和抗磨减摩性能; 沉积膜和反应膜的生成对抗磨减摩性能有决定作用。

关键词: 纳米粒子; 硼酸钙; 油溶性; 摩擦学性能

中图分类号: TG156.88; TB114.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)03-0029-04

Preparation and Tribological Properties of Surface Modified Calcium Borate Nanoparticles

LI Jiu-sheng¹, HAO Li-feng², XU Xiao-hong¹, ZHANG Li¹

(1. Petrochina Lanzhou Lubricating Oil R&D Institute, Lanzhou 730060; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract: Calcium borate nanoparticles modified by oleic acid (OA) were successfully synthesized and its microstructure was characterized by X-ray power diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and infrared spectra (IR). Tribological properties of the prepared nanoparticles in base oil were evaluated on four-ball tribometer and SRV tester. The results indicate that the surface-modified nanoparticles is amorphous with the average size in the range of 50~200 nm. The modified nanoparticles show good antiwear and friction-reducing property in base oil. The worn surface of the steel ball was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the tribological mechanism of the nanoparticles was discussed preliminarily.

Key words: nanoparticle; calcium borate; oil-solubility; tribological property

0 引言

无机硼酸盐润滑油添加剂不仅具有良好的减摩抗磨性能和抗氧化安定性, 而且无毒无臭, 对金属无腐蚀, 不污染环境, 被称为新型高效无毒节能的润滑油添加剂。但无机硼酸盐在润滑油中的分散稳定性差, 易产生沉淀^[1], 限制了其在润滑油中的广泛应用。

目前, 解决硼酸盐添加剂油溶性差的问题主要有两类方法: 一是使用分散剂, 提高其油溶性, 弊端是稳定性差, 储存及使用过程中易产生沉淀, 进而影响添加剂功效的正常发挥, 同时发现某些分散

剂会对硼酸盐摩擦学性能产生副作用^[2]; 另一种方法是使用表面活性剂对硼酸盐表面进行改性, 得到油溶性良好的纳米硼酸盐。但是由于硼酸盐中 B 原子可以和 3 个或 4 个 O 原子配位形成 $[\text{BO}_3]$ 或 $[\text{BO}_4]$ 基团, 从而形成平面的 sp^2 或三维的 sp^3 结构^[3-4], 因此可以组合成不同种类的 B_xO_y , 这种特殊化学性质决定了硼酸盐的结构比较复杂, 也使得对其进行表面改性具有较大的难度。

文中将表面修饰纳米粒子制备过程与润滑油调油过程结合起来, 设计了一种含纳米硼酸盐润滑油的制备工艺, 并首先运用于含纳米硼酸钙润滑油的制备中。运用 XRD、TEM 和 IR 对纳米硼酸钙形貌、结构进行分析, 同时对比在新工艺和传统工艺中纳米硼酸钙的摩擦学性能, 初步探讨了其摩擦学机理。

收稿日期: 2010-04-27; 修回日期: 2010-05-17

基金项目: *国家973计划资助项目 (2007CB607606)

作者简介: 李久盛(1974—), 男(汉), 山东泰安人, 副教授, 博士。

1 试验

1.1 材料与试剂

试验所用试剂为氯化钙、四硼酸钠、无水乙醇、石油醚(沸程 60~90 °C)和油酸,均为化学纯;MVIS250 基础油(中石油兰州石化公司)。

1.2 含纳米硼酸钙润滑油的制备

将氯化钙溶于蒸馏水和无水乙醇的混合溶液中,分批加入四硼酸钠(四硼酸钠溶于蒸馏水和无水乙醇的混合溶液),室温下搅拌 1 h,再加入含一定量油酸的石油醚搅拌 2 h。充分反应后,静置分液,取上部白色浑浊液体进行旋转蒸发除去多余溶剂,在烘箱中干燥,得到白色硼酸钙纳米粒子。未经修饰的硼酸钙制备过程和上面方法一致,但未加入表面修饰剂油酸。

采用以下 2 种工艺将制备的硼酸钙纳米粒子按照不同比例均匀分散于基础油中。

旧工艺:直接将硼酸钙纳米离子以不同浓度加入基础油,60 °C 下磁力搅拌 1 h,即得调制后的油品。

新工艺:使用直插式超声波扩发处理器对加入纳米添加剂的润滑油进行分散处理,再使用水浴超声器对其进行进一步超声处理,进而在 120 °C 下加热搅拌 45 min,静置冷却后获得透明、稳定的润滑油。

1.3 纳米硼酸钙的结构表征与性能评价

纳米硼酸钙的 XRD 分析在 D/max-2200/PC 上进行, Cu K α 辐射源,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 4 °/min,扫描范围 $2\theta=20\sim80^\circ$;红外光谱在 Bio-RadFTS-165 型光谱仪上进行;透射电镜在 JEM-2010 上进行;润滑油品的稳定性试验在 TG16-WS 台式高速离心机上进行,时间 10 min,转速 10 000 r/min。润滑油的抗磨性能在 MR-S10 (G)型四球磨机上根据 RH012B4092-205 方法进行;减摩性能试验在 SRV4 型微动摩擦磨损试验机上进行,摩擦形式为点接触、往复振动。试验条件为:频率为 25 Hz,振幅为 1 mm, 50 °C, 100 N, 30 min。

摩擦磨损试验结束后将四球机上试球浸于石油醚中超声清洗 2 次,共 30 min,然后在 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 分析,采用 Mg K α 线,通过能量 29.4 eV,用 C1s 的电子结合能 284.6 eV 作内标。

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱图分析

图 1 所示为未经表面修饰(a)和表面修饰纳米硼酸钙(b)的 XRD 谱图。2 种纳米硼酸钙的谱图中均没有出现明显的衍射峰,而在相似位置出现了低而宽的包峰,可以判断 2 种纳米硼酸钙均为无定型,也说明了纳米硼酸钙以很小的颗粒形式存在。

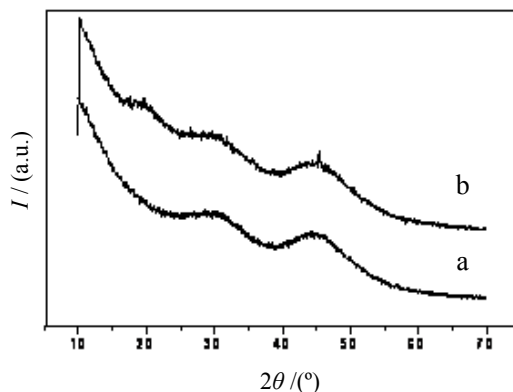


图1 未经表面修饰(a)和表面修饰硼酸钙(b)的XRD谱图
Fig.1 XRD graph of calcium borate nanoparticles (a) and surface-modified calcium borate nanoparticles (b)

2.2 红外谱图分析

油酸、未修饰的硼酸钙和表面改性硼酸钙的红外光谱如图 2。对于未修饰的纳米硼酸钙, 3458 cm^{-1} 和 1684 cm^{-1} 吸收峰分别属于 O-H 伸缩振动和 H-O-H 弯曲振动,说明含有少量结晶水。1382 cm^{-1} 处的吸收峰属于 B(3)-O 的不对称伸缩振动, 747 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 B(4)-O 的对称伸缩振动。图 2(a)和(c)中 2923 和 2852 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 $-\text{CH}_2$ 的不对称与对称伸缩振动,图 2(c)中的吸收峰强度比图 2(a)中油酸的 $-\text{CH}_2$ 峰强要弱。图 2(a)中的 1712 cm^{-1}

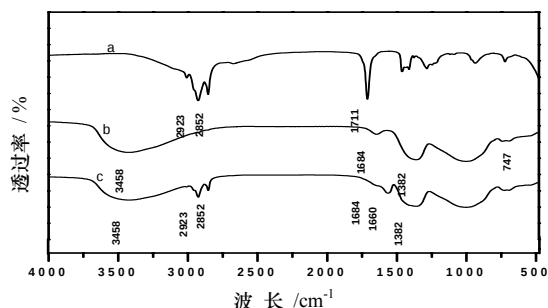


图2 红外谱图 (a) 油酸 (b) 未经修饰纳米硼酸钙 (c) 表面修饰纳米硼酸钙
Fig.2 IR graph of oleic acid (a), calcium borate nanoparticles (b) and surface-modified calcium borate nanoparticles (c)

处的吸收峰归属为油酸中的羧基 C=O 的伸缩振动,此峰在图 2(c)中的峰强也减弱且出现偏移,说明羧酸根在硼酸钙的表面形成了修饰层^[5,6]。

2.3 TEM 分析

图 3 和 4 为未经修饰纳米硼酸钙和表面修饰纳米硼酸钙的 TEM 照片。可见前者呈不规则的中空片状结构,平均粒径分布于 100~200 nm 之间;表状结构,平均粒径分布于 100~200 nm 之间;表面修饰纳米硼酸钙也呈不规则的中空片状结构,但平均粒径分布处于 50~100 nm 之间,这也为纳米硼酸钙为无定形的结构进行了佐证。同时表明油酸有效地阻止了纳米硼酸钙的团聚,改善了其分散性。

2.4 纳米硼酸钙在润滑油中的稳定性

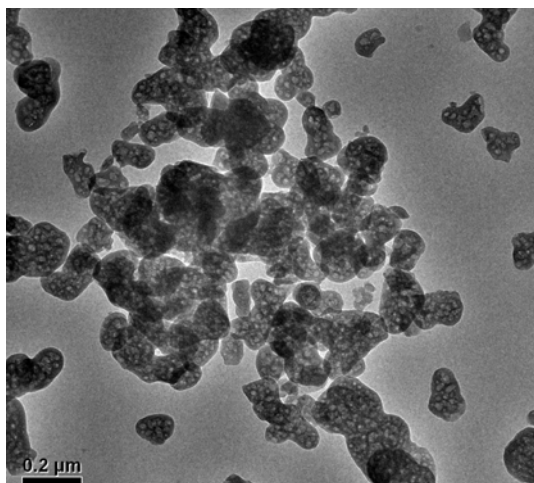


图 3 未经表面修饰纳米硼酸钙的 TEM 照片
Fig.3 TEM topography of unmodified nanoparticles

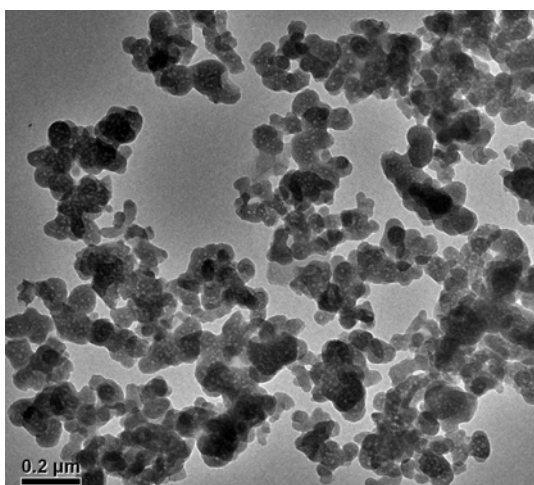
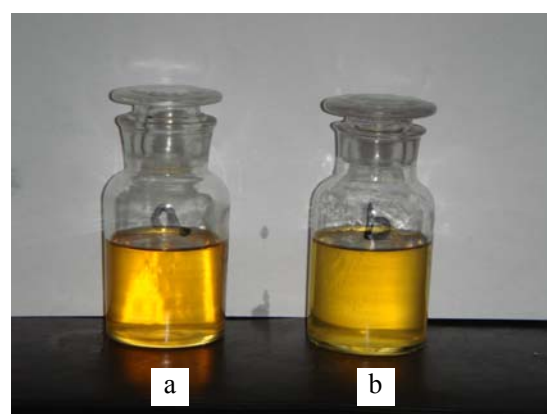


图 4 表面修饰纳米硼酸钙的 TEM 照片
Fig.4 TEM topography of modified nanoparticles

为考察 2 种制备工艺对纳米硼酸钙在基础油中分散性和稳定性的影响,采用高速离心机在转速为 10 000 r/min、时间为 10 min 的条件下进行样品的分离试验,结果发现 2 种工艺下的润滑油均未出现沉淀,说明纳米硼酸钙很好地分散在基础油中。

图 5 给出的是 2 种制备工艺所得到油品的外观对比,可以明显看出新工艺下制备的润滑油更为清澈透亮,说明其中纳米硼酸钙的分散更加均匀。而且经过 6 个月静止储存后,新工艺调制的润滑油没有沉淀、浑浊的现象发生。



(a) 新工艺 (b) 旧工艺

图 5 2 种工艺下润滑油外观对比
Fig.5 Appearance comparison between two oils

2.5 摩擦学性能研究

2 种工艺制备的含纳米硼酸钙润滑油的抗磨性能与添加剂含量关系如图 6 所示。对于新工艺所制备的润滑油,随着添加剂浓度的增加磨斑直径呈减小趋势,在其质量分数为 0.5 % 时,磨斑直径最小达到 0.45 mm;对于传统工艺,在整个测试的添加剂浓度范围内,磨斑直径均在 0.60 左右,说明纳米硼酸钙在传统工艺下对减小磨斑直径作用有限。

2 种工艺制备的润滑油摩擦因数与添加剂含量如图 7 所示。在质量分数为 0.1 % 时,油品的摩擦因数均较大,在 0.170~0.180 之间没有明显区别。随着浓度的增加,2 种工艺制备的油品摩擦因数都出现了明显减小,说明纳米硼酸钙在基础油中具有较好的减摩作用。新工艺下制备的润滑油中,纳米硼酸钙的分散性和稳定性较好,颗粒分散的更均匀,这应该是其表现出更好抗磨作用的主要因素。

2.6 X 光电子能谱分析

图 8 为新工艺下制备的纳米硼酸钙润滑油磨损

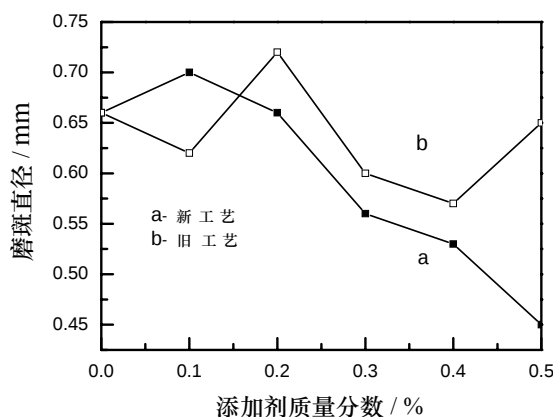


图6 2种工艺下添加剂浓度对磨斑的影响
Fig.6 Effect of concentrations on antiwear ability of nanoparticles

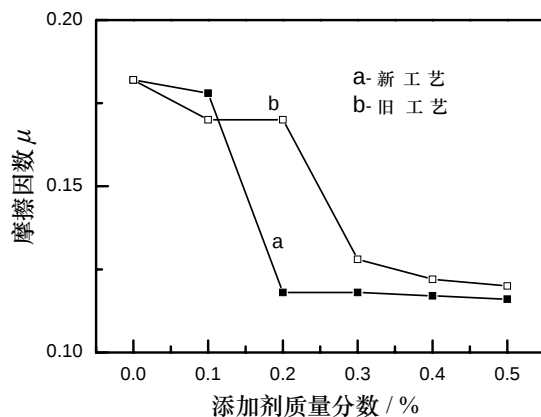


图7 2种工艺下添加剂浓度对摩擦因数的影响
Fig.7 Effect of concentrations on friction-reducing ability of nanoparticles

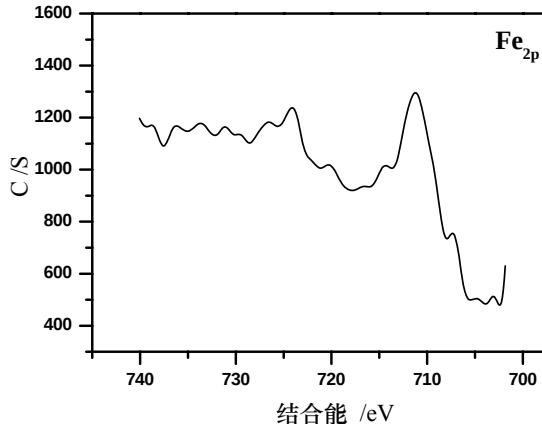
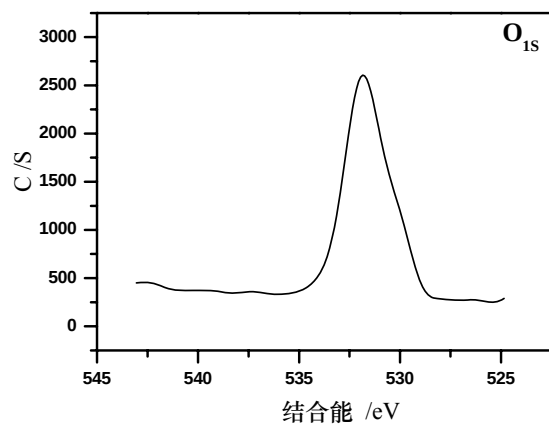
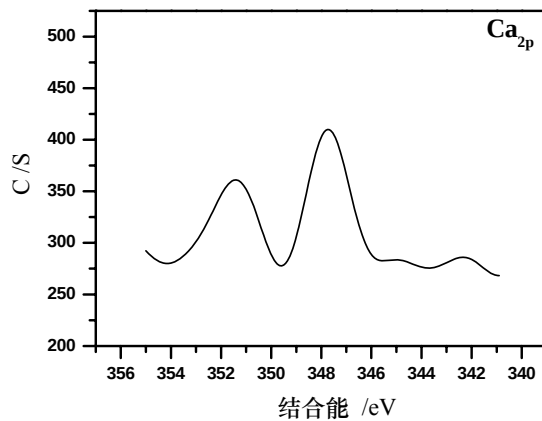
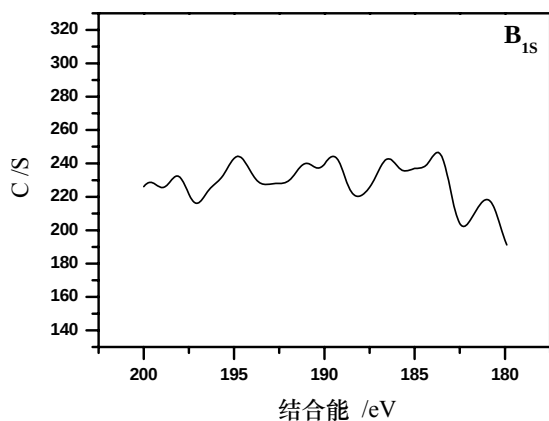


图8 磨斑表面 XPS 谱图

Fig.8 XPS graphs of elements on wear surface

后, 上试球的 X 射线光电子能谱图。可以看出, 磨斑表面中 B 元素的结合能为 192.0 eV 和 187.9 eV, 说明 B 原子主要以 B_2O_3 和 FeB 存在^[7]; 对于 Ca 元素, 位于 347.8 eV 的谱峰为 Ca^{2+} 所有, 可知其主要以 CaO 的形式存在; 对于 Fe 元素, 有 707.1 eV 和

711.2 eV 两个能谱峰, 分别对应于 FeB 和 Fe_2O_3 。

极压抗磨添加剂首先通过物理或者化学的作用与摩擦副产生吸附, 这是其产生润滑作用的前提。均匀分散的纳米硼酸钙在剪切力和挤压的作用

(下转第 37 页)