

纳米铈颗粒粒径对润滑油摩擦性能的影响

徐建林^{1,2}, 谈小敏^{1,2}, 文 琛^{1,2}, 王程程^{1,2}, 刘晓琦^{1,2}, 赵金强^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院, 浙江 温州 325105)

摘 要: 采用硅烷偶联剂 KH-570 作为表面分散剂, 利用机械球磨法制备了不同粒径的纳米铈颗粒, 将其分散到 900SN 基础油中, 在 CFT-1 型材料性能测试仪上进行往复摩擦实验, 考察其作为润滑油添加剂的摩擦学性能。采用 SEM 和 EDS 分析了 45 钢钢盘磨损表面的形貌和化学成分。结果表明: 纳米铈颗粒以微观填充与黏着的机制对磨损表面起到修复作用。随着纳米铈颗粒粒径的减小和摩擦载荷的增大, 试验润滑油的减摩、抗磨效果越明显。其中, 含粒径为 40 nm 的铈颗粒润滑油在高载荷下表现出优异的减摩与抗磨性能。

关键词: 纳米铈颗粒; 粒径; 润滑油; 摩擦学性能

中图法分类号: TH117

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0333-06

润滑油可在摩擦副之间形成润滑膜, 隔离了摩擦界面的直接接触, 对减小摩擦磨损有明显的效果。目前, 常用润滑油一般由基础油和添加剂组成^[1]。纳米材料因小尺寸效应、表面效应等特点, 其作为添加剂对改善润滑油的摩擦、磨损性能具有积极作用。研究表明, 纳米颗粒添加到润滑油中, 尤其是经表面修饰后的颗粒, 不仅在润滑油中可以稳定的分散, 而且能明显改善润滑油的摩擦学性能, 提高其减摩、抗磨性能^[2,3]。不同的纳米颗粒, 由于其晶体结构、物理性质、粒度和形貌等方面存在差异, 其在摩擦中减摩、抗磨的机理也有所差异, 如在摩擦表面形成渗透层和化学反应膜、“微滚珠”的作用、“微抛光”的作用机理和填补磨损微坑等摩擦机制^[4-7]。因此, 应对不同纳米颗粒对润滑油摩擦性能的影响进行系统地研究。

铈是一种具有极压、抗磨特性的元素, 其在润滑油中具有良好的润滑摩擦性能^[8]。深入开展纳米铈颗粒作为添加剂在润滑油的摩擦、磨损性能, 对揭示其摩擦学行为机理和扩展纳米铈颗粒的应用领域具有积极作用。铈性脆, 易碎, 而机械球磨法是一种制备工艺简单、能耗低、产量大、所制备颗粒纯度高的制备方法。本实验采用机械球磨法, 利用硅烷偶联剂作为表面活性剂, 制备不同粒径的纳米铈颗粒, 研究纳米铈颗粒的粒径对润滑油摩擦学性能的影响。

1 实 验

试验原料是纯度为 99.9%、粒径为 48 μm 的铈粉。所

用试剂有无水乙醇和硅烷偶联剂 KH-570, 实验基础油选用 900SN 基础油。

将 2 g 铈粉和 GCr15 磨球按球料比 55:1 放入不锈钢磨罐中, 先加入 1 mL 无水乙醇在球磨转速为 450 r/min 工况下湿磨 3 h; 再加入 6 mL 无水乙醇和 0.6 mL 硅烷偶联剂 KH570 作为表面分散剂, 采用球磨转速为 450 r/min、球磨 30 min、停机 5 min 的循环模式进行球磨, 在球磨有效时间分别为 30, 35, 40 h 工况下制备出不同粒径的纳米铈颗粒; 将球磨所得的粉体进行洗涤、过滤并烘干, 最终获得试验所用样品。将球磨 40, 35 和 30 h 所制得的铈颗粒分别记为 1#、2#和 3#样品。

在烧杯中将 1#、2#和 3#铈颗粒样品按质量分数为 0.5%的量添加到 900SN 基础油中, 放到磁力搅拌器上以 1500 r/min 的速度搅拌 1 h, 再超声分散 30 min, 得到分散均匀的试验所用润滑油。

采用 CFT-1 型材料性能测试仪进行往复摩擦实验, 考察不同粒径的纳米铈颗粒在不同摩擦工况下的摩擦学性能。摩擦上试样为 GCr15 钢球, 直径为 4 mm, 硬度为 60~66 HRC; 下试样为 45 钢钢盘, 直径为 24 mm, 高为 4 mm, 硬度为 2100 MPa (HB)。试验开始前, 钢球、钢盘及夹具均采用丙酮超声清洗干净并吹干。摩擦载荷分别为 10, 30, 50, 70 和 90 N, 摩擦速度为 0.075 m/s, 摩擦时间为 30 min, 每组试验重复 3 次, 结果取平均值。

试验所用的主要设备有 QM-3SP04 行星式球磨机、KQ3200 型超声波清洗器、78-1 型磁力加热搅拌器、CFT-1

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LY12E01002); 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室开放基金 (SKL12012)

作者简介: 徐建林, 男, 1970 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2362577, E-mail: ggdlxu@sina.com

型材料性能测试仪。

采用 JEM-1200EX 型透射电镜对纳米锑颗粒的形貌进行观察;用配有 EDS 的 JSM-5600LV 型低真空扫描电子显微镜观察磨痕表面形貌和检测表面化学成分。采用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪对样品物相进行分析。

2 结果及讨论

2.1 纳米锑颗粒的物相与形貌

图 1 所示为试验所用样品的 XRD 图谱。3 个样品的 XRD 图谱的三强峰均与锑的特征峰相吻合,对应的晶面依次为 (012)、(104)、(110)。由此看见,球磨所获得的样品均为纯的锑颗粒。以 3 个样品的最强峰所对应的 (012) 晶面的衍射峰为基准,对该衍射峰用 Lorentz 函数进行拟合,得到半高宽 β 后带入谢乐公式:

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

可计算得出,1#、2#和 3#样品的平均粒径分别为 41.0, 64.5, 86.7 nm。

图 2 所示为 3 个样品的 TEM 照片。由图可知,3 个样品的纳米锑颗粒均有较好的分散性,平均粒径分别为 40, 65, 85 nm 左右,与 XRD 计算结果基本一致。

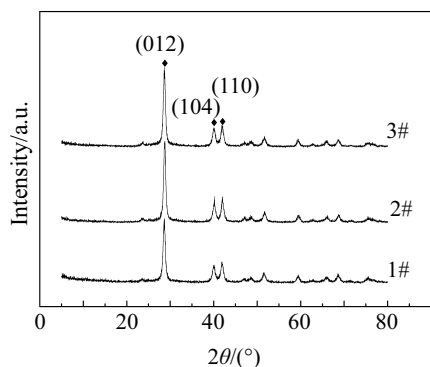


图 1 试验样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of antimony samples

2.2 锑颗粒粒径对润滑油摩擦学性能的影响

图 3 所示为在不同摩擦载荷下,添加不同粒径的锑颗粒的润滑油及基础油的摩擦系数和体积磨损量的变化曲线。

由图 3a 可见,900SN 基础油的摩擦系数在 10, 30, 50, 70 和 90 N 摩擦载荷工况下,摩擦系数分别为 0.096, 0.112, 0.090, 0.114 和 0.117;添加平均粒径为 40 nm 的锑颗粒的润滑油,当摩擦载荷为 10, 30, 50, 70 和 90 N 时,摩擦系数分别为 0.069, 0.058, 0.055, 0.053 和 0.048,摩擦系数随载荷增加总体上呈线性下降趋势。最小摩擦系数 (0.048) 相比于基础油的摩擦系数 (0.117) 降低了 58.97%;添加平均粒径为 65 nm 的锑颗粒的润滑油,当摩擦载荷为 10 N 时,摩擦系数为最大数值 0.075,当载荷从 30 N 增大至 90 N 时,摩擦系数总体呈下降趋势,但在此区间,出现小幅先增大再减小的情况。摩擦载荷在 30, 50, 70 和 90 N 时,摩擦系数分别为 0.053, 0.057, 0.059 和 0.051。其中,摩擦载荷为 90 N 时,摩擦系数最小,相对于 900SN 基础油的摩擦系数降低了 56.41%;添加平均粒径为 85 nm 的锑颗粒的润滑油,摩擦系数的变化和 65 nm 锑颗粒润滑油的变化趋势相同。摩擦载荷在 10, 30, 50, 70 和 90 N 时,摩擦系数分别为 0.237, 0.104, 0.111, 0.139, 0.098。同样,摩擦载荷为 90 N 时,摩擦系数最小,相对于基础油的摩擦系数降低了 16.24%。总体而言,润滑油中添加平均粒径为 40 nm 的锑颗粒时,试验润滑油表现出较好的减摩性能,且随着载荷增加,润滑油的减摩性能也越好,这说明随着纳米锑颗粒平均粒径的减小,其减摩效果越好。

由图 3b 可见,当摩擦载荷从 10 N 增大到 90 N 时,采用添加纳米锑颗粒的润滑油为摩擦润滑油时,45 钢钢盘的体积磨损量均小于同一摩擦工况下以 900SN 基础油为摩擦润滑油的体积磨损量。当试验润滑油采用 900SN 基础油,摩擦载荷为 10, 30, 50, 70 和 90 N 时,45 钢钢盘的体积磨损量分别为 3.15, 29.71, 39.41, 43.43 和 54.26 ($\times 10^{-11} \text{ m}^3$);添加平均粒径为 40 nm 的锑颗粒的润

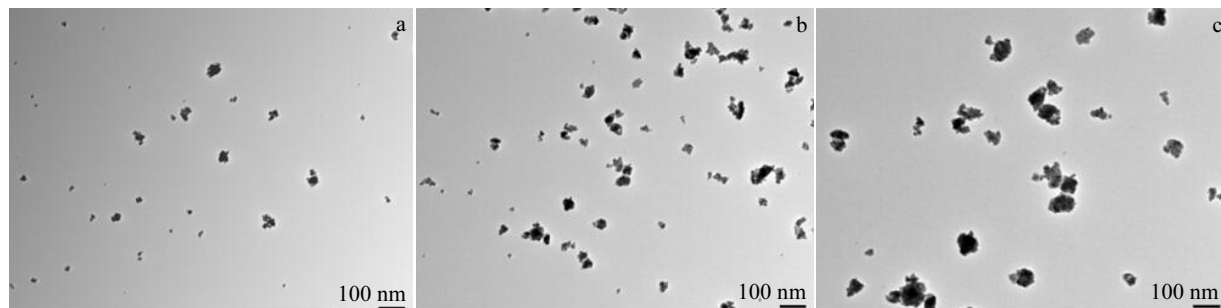


图 2 试验样品的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of antimony samples: (a) sample 1#, (b) sample 2#, and (c) sample 3#

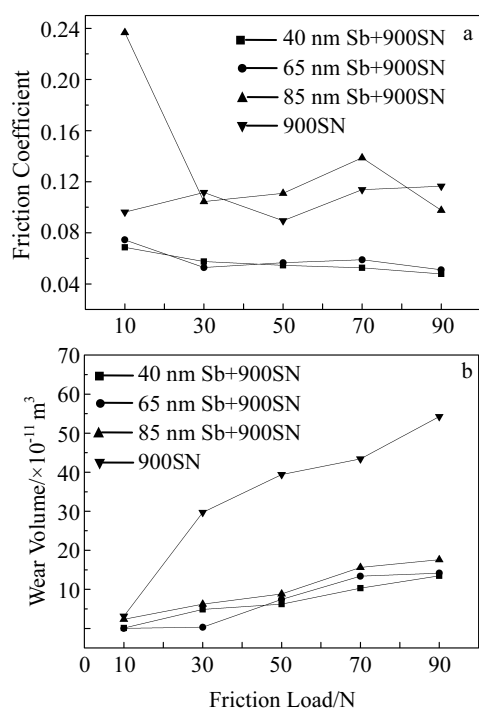


图3 不同摩擦载荷下, 含不同粒径的锑颗粒润滑油及基础油的摩擦系数和体积磨损量变化曲线

Fig.3 Variations of friction coefficient and wear volume of Sb nanoparticles with different particle sizes in 900SN and base oil 900SN under different friction loads: (a) friction coefficient and (b) wear volume

滑油, 在同等的摩擦载荷作用下, 相对于 900SN 基础油润滑, 45 钢钢盘的体积磨损量分别降低了 96.98%, 83.54%, 84.22%, 6.31%和 75.16%。同样, 添加平均粒径为 65 nm 的锑颗粒的润滑油, 45 钢钢盘的体积磨损量分别降低了 99.21%, 98.97%, 81.13%, 69.21%, 73.89%; 添加平均粒径为 85 nm 的锑颗粒的润滑油, 45 钢钢盘的体积磨损量分别降低了 26.19%, 79.08%, 77.58%, 64.03%, 67.59%。由此可见, 在试验摩擦载荷工况下, 45 钢钢盘在添加 40 nm 锑润滑油中的体积磨损量总体上比 900SN

基础油、65 和 85 nm 的锑润滑油中的数值小, 即润滑油中添加纳米锑颗粒的粒径越小, 在高载荷下其抗磨效果越明显。

综上分析可知, 纳米锑颗粒能够有效提高润滑油的减摩与抗磨性能, 且粒径越小, 作用越明显; 摩擦载荷越高, 效果越明显。

2.3 摩擦表面形貌

摩擦试验中, 当摩擦载荷较小 (10 和 30 N) 时, 45 钢钢盘表面磨损轻微, 尤其在添加锑纳米颗粒的润滑油中, 45 钢钢盘表面几乎无磨损痕迹, 只有在摩擦载荷增大时, 才逐渐发生较为明显的磨损。

图 4 所示为以 900SN 基础油为试验润滑油时, 45 钢钢盘磨损表面形貌。当摩擦载荷为 50 N 时, 磨损表面存在轻微的、数量较少的犁沟, 同时伴有轻微的剥落现象 (如图 4a 所示); 随着摩擦载荷的增大, 45 钢钢盘磨损表面的犁沟数量明显增多, 且宽度与深度均增大, 磨损呈现加剧的状态 (如图 4b、4c 所示)。

图 5 所示为添加平均粒径为 40 nm 锑颗粒的润滑油, 45 钢钢盘磨损表面形貌。当摩擦载荷为 50 N 时, 磨损表面没有出现明显的犁沟, 甚至样品表面还保留着部分原来的加工痕迹 (图 5a 所示); 当载荷为 70 和 90 N 时, 45 钢钢盘表面较为光滑平整, 只出现了几道很浅的犁沟 (如图 5b、5c 所示)。

图 6 所示为添加平均粒径为 65 nm 锑颗粒的润滑油, 45 钢钢盘磨损表面形貌。当摩擦载荷为 50 N 时, 磨损表面形貌和图 5a 所示的基本一样, 只出现了少量浅而窄的磨痕 (如图 6a 所示); 当摩擦载荷为 70 N 时, 磨损表面存在浅而稀疏磨痕 (如图 6b 所示); 当摩擦载荷为 90 N 时, 磨损表面出现数量较多的犁沟, 且深度加大, 但其表面的磨损程度仍轻于 900SN 基础油。

图 7 所示为添加平均粒径为 85 nm 锑颗粒的润滑油, 45 钢钢盘磨损表面形貌。当摩擦载荷为 50 N 时, 磨损表面存在少量的浅的磨痕, 但表面原来的加工痕已消失 (如图 7a 所示); 当摩擦载荷为 70 N 时, 磨损表面不仅出现

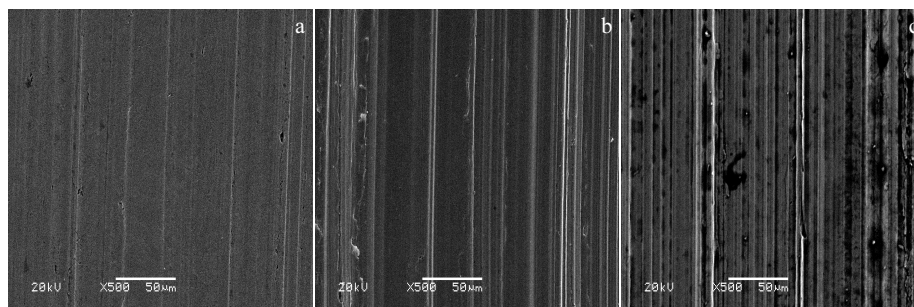


图4 900SN 基础油润滑中 45 钢钢盘磨损表面形貌

Fig.4 SEM micrographs of worn surfaces of 45 steel lubricated with 900SN: (a) 50 N, (b) 70 N, and (c) 90 N

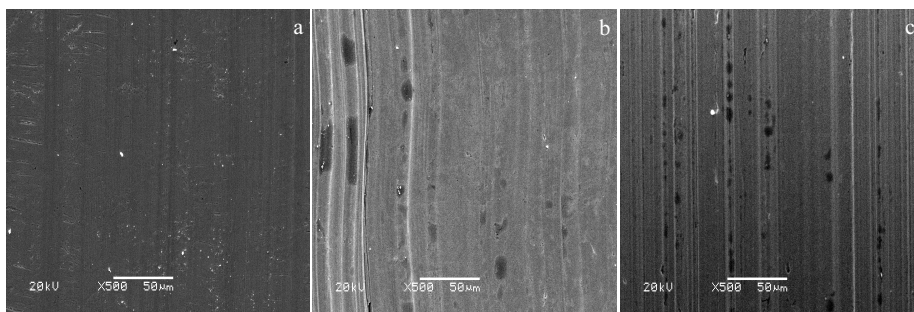


图 5 含 40 nm 锑颗粒的润滑油中 45 钢钢盘磨损表面形貌

Fig.5 SEM micrographs of worn surfaces of 45 steel lubricated with base oil containing 40 nm Sb nanoparticles: (a) 50 N, (b) 70 N, and (c) 90 N

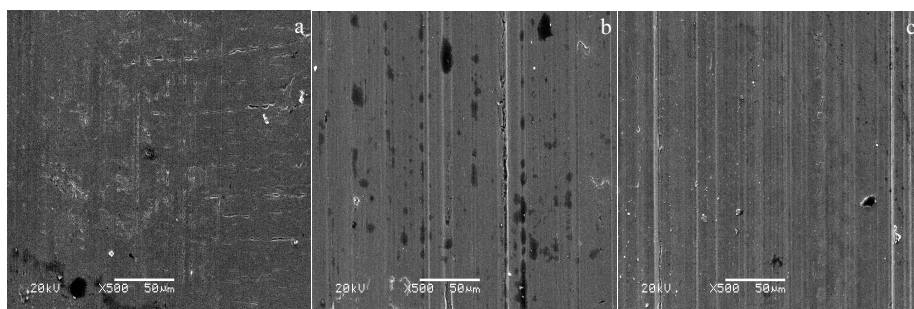


图 6 含 65 nm 锑颗粒的润滑油中 45 钢钢盘磨损表面形貌

Fig.6 SEM micrographs of worn surfaces of 45 steel lubricated with base oil containing 65 nm Sb nanoparticles: (a) 50 N, (b) 70 N, and (c) 90 N

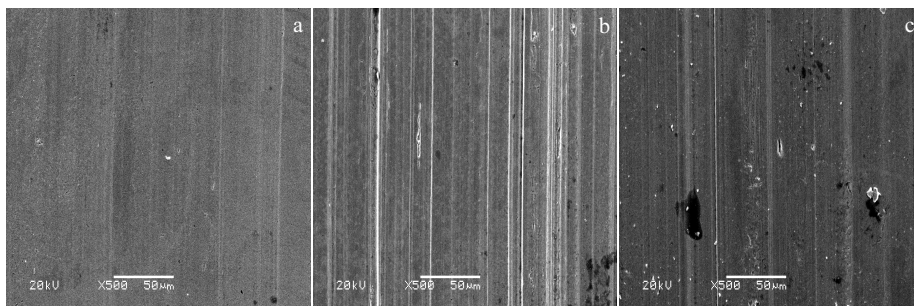


图 7 含 85 nm 锑颗粒的润滑油润滑下磨痕表面形貌 SEM 照片

Fig.7 SEM micrographs of worn surfaces lubricated with base oil containing 85 nm Sb nanoparticles: (a) 50 N, (b) 70 N, and (c) 90 N

了明显的且数量较多犁沟,且犁沟的宽度与深度加大,同时在磨损表面的一些凹坑处存在着一些颗粒物(如图 7b 所示);当摩擦载荷为 90 N 时,磨损表面的磨痕较浅,也没有出现剥落的现象,但表面有一些颗粒物存在(如图 7c 所示)。

总的来说,采用添加有纳米锑颗粒的润滑油,在同样的摩擦工况下,45 钢钢盘表面的磨损状况均低于采用 900SN 基础油的磨损;纳米锑的平均粒径越小,其润滑油的抗磨性能越优异。

2.4 纳米锑颗粒的润滑摩擦机制

在摩擦试验中,采用 900SN 基础油作为润滑试验油,

在一定程度上可避免摩擦副表面间的直接接触,起到降低摩擦副磨损程度的作用。但是,作为液体润滑油,摩擦副表面的微凸起可刺穿油膜形成直接接触,因此,900SN 基础油在降低摩擦、磨损方面作用是有限的。当在 900SN 基础油中添加纳米锑颗粒,可有效地改善基础油的摩擦学性能。纳米锑颗粒的改善机理主要源于其小尺度效应和高的表面能。

在摩擦过程中,当摩擦表面出现磨损或表面存在凹凸不平的现象时,纳米锑颗粒能沉积在表面的凹坑部位,即对摩擦面起到填充作用,这种微观填充机制在其他纳米颗粒的研究中也得到验证^[9,10];同时,由于纳米颗粒的表面

高活性,使其在磨损表面产生黏着,并在摩擦载荷的作用下使磨损表面变得平整,即对磨损表面起到了修复的作用。表1所示为摩擦载荷90 N时,在900SN基础油及添加不同粒径的铈颗粒润滑油润滑条件下,45 钢钢块磨损表面的EDS能谱分析结果。由表1可知,铈基润滑油润滑工况下,45 钢钢块磨损表面除了Fe、C、O元素外,还含有Sb和Si元素,这表明铈颗粒有效地附着在磨损表面,其中Si元素的存在是由于硅烷偶联剂对铈颗粒表面进行改性的体现。由于纳米铈颗粒对磨损表面的修复和900SN基础油共同作用,纳米铈基润滑油总体上呈现出优于900SN基础油的减摩、抗磨效果。

在900SN基础油中加入铈颗粒时,随着纳米铈颗粒粒径的减小和摩擦载荷的增大,润滑油的减摩、抗磨效果越明显。尽管纳米铈颗粒可起到修复磨损表面的作用,但粒径越小时,其表面活性越高,越容易填充并黏附在磨损表面上,起到良好的修复作用。从表1可发现,随着纳米铈颗粒粒径的减小,表面Sb元素含量在增加;同时,摩擦载荷对纳米铈颗粒在摩擦中的修复作用具有一定的影响,当载荷较小时,由于润滑油的存在,摩擦表面的磨损程度较轻,分散在润滑油中的纳米铈颗粒难以形成有效地填充与粘附,因此其减摩、抗磨效果无法充分发挥出来。但随着摩擦载荷的增大,摩擦副表面磨损程度增大,纳米铈颗粒的填充与粘附作用变强,即纳米铈颗粒对磨损表面的修复效果也明显。

在图3a中可发现,在低的摩擦载荷情况下,纳米铈颗粒的减摩效果并不明显,40与65 nm铈润滑油的摩擦系数较小,而85 nm铈润滑油的摩擦系数比900SN基础油的大;但随着摩擦载荷的增大,40与65 nm铈润滑油的摩擦系数减小,85 nm铈润滑油的摩擦系数出现了震荡减小的趋势,这主要与铈颗粒的破碎有关。铈的晶体结构为层状结构^[8],且层与层之间的成键很弱,使得铈颗粒在外力作用下容易被破碎。当摩擦载荷较小时,85 nm的铈颗粒没有被破碎,这不仅无法体现其减摩抗磨作用,而且还以磨粒的形式存在,增大了摩擦系数;随着摩擦载荷增大,大粒径的铈颗粒开始细化,但细化的程度不均匀,同时不同大小的铈颗粒之间表面能的差异使其也容易产生

二次团聚,导致其减摩效果不稳定;随着载荷的进一步增大(如90 N),铈颗粒被充分细化,此时可发挥出其优良的减摩效果。

由于纳米铈颗粒对磨损表面的修复作用,使得添加纳米铈颗粒润滑油的抗磨效果优于900SN基础油,且纳米铈颗粒润滑油的抗磨效果随着粒径的减小而增强(如图3b所示)。由图4、图5、图6和图7对比可以看出,在添加纳米铈颗粒润滑油中,45 钢钢盘磨损表面的犁沟数量、深度和宽度均小于在900SN基础油中45 钢钢盘磨损表面;在添加纳米铈颗粒润滑油中,添加的纳米铈颗粒粒径越小,在同样的摩擦工况下,其对应的45 钢钢盘磨损表面的犁沟数量、深度和宽度也越小;在同一添加纳米铈颗粒润滑油中,随着摩擦载荷的增大,尽管磨损程度加剧,但相比于900SN基础油,其修复作用越明显。

3 结 论

1) 在900SN基础油中添加纳米颗粒可有效改善润滑油的摩擦学性能。

2) 随着纳米铈颗粒粒径的减小和摩擦载荷的增大,试验润滑油的减摩、抗磨效果越明显;当纳米铈颗粒粒径为40 nm、摩擦载荷为90 N时,试验润滑油有着优异的减摩与抗磨性能,其摩擦系数与体积磨损量相对于900SN基础油分别降低了58.97%和75.16%。

3) 小尺寸效应和高的表面能是纳米铈颗粒改善润滑油的摩擦学性能的主要原因。在摩擦过程中,纳米铈颗粒以微观填充与黏着的机制对磨损表面起到了修复的作用。

参考文献 References

- [1] An Junxin(安军信), Wang Fenge(王凤娥). *Fine and Specialty Chemicals*(精细与专用化学品) [J], 2007, 15(10): 26
- [2] Rashmi B R, Jiya L M, Vinay J *et al.* *International Journal of Industrial Chemistry*[J], 2012, 3(1): 32
- [3] Luo T, Wei X W, Huang X *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(5): 7143
- [4] Zhang Y D, Yan J S, Yu L G *et al.* *Tribol Lett*[J], 2010, 37(2): 203
- [5] Yu L, Zhang L, Ye F *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2012, 263: 655
- [6] Mao Jian(毛 健), Bai Yun(白 昱), Cheng Peng(程 鹏) *et al.* *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2010, 34(2): 84
- [7] Zhang X F, Dong H X, Xu Z Y *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2013, 860-863: 1828
- [8] Xu Jianlin(徐建林), Kang Zhao(康 昭), Guo Qiang(郭 强) *et al.* *Materials Science & Technology*(材料科学与工艺)[J], 2013, 21(1): 24

表1 采用不同试验润滑油,在摩擦载荷为90 N时,45 钢磨损表面的化学成分

Table 1 Chemical composition of 45 steel worn surfaces lubricated with experimental lubricating oils at 90 N of friction load (ω/%)

Sample	C	O	Fe	Sb	Si
900SN	8.24	0.65	91.11	0.00	0.00
40 nm Sb+900SN	6.97	0.64	87.99	4.22	0.18
65 nm Sb+900SN	10.92	2.86	82.96	3.08	0.18
85 nm Sb+900SN	9.02	0.54	89.81	0.41	0.22

- [9] Hu Jianqiang(胡建强), Xie Feng(谢 凤), Wei Xianrong(魏贤勇) [10] Hwang Y J, Lee C G, Choi Y M *et al. Journal of Mechanical Science and Technology*[J], 2011, 25(11): 2853
et al. Petroleum Processing and Petrochemicals(石油炼制与化工)
[J], 2005, 36(2): 17

Effect of Particle Size of Antimony Nanoparticles on Tribological Properties of Lubricant Oil

Xu Jianlin^{1,2}, Dan Xiaomin^{1,2}, Wen Chen^{1,2}, Wang Chengcheng^{1,2}, Liu Xiaoqi^{1,2}, Zhao Jinqiang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Wenzhou Research Institute of Pump and Valve Engineering, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325105, China)

Abstract: The antimony nanoparticles with different particle sizes were prepared by mechanical ball milling while the particles surface was modified by silane coupling agent KH-570. The tribological properties of experimental lubricating oil, which were 900SN and other lubricating oils containing antimony nanoparticles with various particle sizes, were studied by reciprocating friction experiment in CFT-1 material performance tester. The worn surface morphology and chemical composition of 45 steel were analyzed by SEM and EDS. The results show that antimony nanoparticles play a role in repairing effect for worn surface based on micro-filling and adhesion mechanism. With decreasing of particle size of antimony nanoparticles and increasing of friction load, the antifriction and antiwear properties of experimental lubricating oils increase. The experimental lubricating oil containing antimony nanoparticles with 40 nm in particle size has good antifriction and antiwear properties under higher friction load.

Key words: antimony nanoparticles; particle size; lubricating oil; tribological properties

Corresponding author: Xu Jianlin, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2362577, E-mail: ggjlxu@sina.com