

含纳米 CaCO_3 , Cu 混合物添加剂 润滑油的研究

Study on Lubricating Oils Containing Mixtures

Additives of Nano- CaCO_3

and Nano-Cu

顾卓明, 顾彩香, 范少卿

(上海海事大学 商船学院, 上海 200135)

GU Zhuo-ming, GU Cai-xiang, FAN Shao-qing

(Merchant College of Shanghai Maritime University, Shanghai 200135, China)

摘要: 采用纳米碳酸钙、纳米铜粒子混合物作为润滑油添加剂。选择合适的表面活性剂制备含纳米碳酸钙和纳米铜粒子混合物添加剂的润滑油。利用四球摩擦磨损试验机考察含纳米碳酸钙、纳米铜粒子添加剂的润滑油的摩擦学性能; 用扫描电子显微镜(SEM)观察表面磨痕的形貌。用原子力显微镜和扫描电子显微镜(SEM)观察分析在磨损表面纳米粒子的形态与分布。研究表明, 纳米碳酸钙、纳米铜的粒子混合物的最佳添加量为: 纳米碳酸钙与纳米铜的总添加量的质量分数为 0.6%, 纳米碳酸钙与纳米铜的质量分数之比为 1: 1; 该润滑油具有最佳的摩擦学性能。研究还表明, 润滑油中纳米碳酸钙、纳米铜粒子混合物添加剂的优良摩擦学性能与纳米粒子在表面存在形态相关。

关键词: 纳米碳酸钙; 纳米铜; 润滑油; 摩擦学性能

中图分类号: TB383; TH117 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)02-0019-04

Abstract: The Nano- CaCO_3 and nano-Cu particles was selected as mixtures additives of lubricating oils. The suitable surfactants were selected, and lubricating oils with mixtures of nanoparticles of CaCO_3 and Cu were prepared. Their tribological properties were tested in four-ball tribotester. The surface morphology of wear scar were examined by scanning electron microscope(SEM). The nanoparticles morphology and distribution on worn surfaces were analyzed by atomic force microscope(AFM) and scanning electron microscope(SEM). The research results show that, the optimal additive volume and proportion of nanoparticles are: mass fraction of mixtures of nanoparticles of CaCO_3 and Cu is 0.6%, and their mass fraction ratio is 1: 1; and this lubricating oil has excellent tribological properties. The optimum tribological properties of mixtures of nanoparticles of CaCO_3 and Cu in lubricating oils may be related with existing states of nanoparticles on surfaces.

Key words: nano- CaCO_3 ; nano-Cu; lubricating oil; tribological performance

近年来国内外的研究表明, 不少纳米粒子加入到润滑油中, 会改善润滑油的摩擦学特性, 提高其极压性能和抗磨、减摩性能, 增加机器使用效率、延长机器零部件的使用寿命。被用作润滑油添加剂的纳米材料包括: 纳米金属、纳米无机化合物以及富勒烯类等^[1-8]。含纳米粒子添加剂的润滑油在使用中可同时发挥流体润滑与固体润滑的作用, 在高温、重载等情况下效果更为显著。值得指出的是, 纳米粒子用作润滑油添加剂的用量是很少的, 而且这些纳米粒子润滑油添加剂还具有环境友好的特性, 从环保角度而言, 它们对环境的负面影响极小; 而传统的润滑油极压、抗磨添加剂多数含有 S, P, Cl 等有害环境的元素。

以往的纳米粒子用作润滑油添加剂的研究工作主要集中在单一种类的纳米粒子, 而不同种类的纳米粒子复合加入润滑油作为添加剂会有助于发挥它们的不同作用。此外, 对于纳米粒子润滑油添加剂的润滑作用机制提出过“微滚珠”作用、沉积润滑层与“修复”作用等^[9,10], 但是对于上述机制目前尚缺少实验研究。

本研究拟采用纳米碳酸钙、纳米铜粒子混合物作为添加剂加入润滑油, 研究润滑油的摩擦学性能; 并且利用高倍扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等手段观察分析摩擦表面纳米粒子的形貌与分布等, 对纳米碳酸钙、纳米铜粒子混合物的抗磨、减摩机理进行探讨。

1 实验

本研究采用 500SN 石油馏分作为基础油, 在其中加入纳米碳酸钙与纳米铜总添加量的质量分数不同以及纳米碳酸钙与纳米铜的质量分数之比不同的纳米碳酸钙粒子与纳米铜粒子混合物, 从而配制出多种实验用的油样。

使用日立 H-600 透射电镜观察实验用的纳米碳酸钙和铜粒子的形貌和测定纳米粒子粒径大小。选用非离子型的表面活性剂以及利用超声波振荡、加热搅拌等化学、物理的方法将上述纳米碳酸钙和纳米铜粒子混合物均匀地分散到 500SN 基础油中去。本研究选用的表面活性剂为聚醚(聚氧乙烯十二烷基醚)、吐温(Tween)-60、司本(Span)-20 和司本(Span)-80。在研究中, 根据纳米胶囊化原理与亲水亲油平衡值(HLB)经验公式, 将它们按 3: 2: 2: 1 的比例均匀混合后再加入不同量的纳米粒子混合物, 然后加入到 500SN 基础油中。各油样先置于 KQ218 超声波振荡器中振荡 20min, 然后在 H97-A 型恒温磁力搅拌器中搅拌 2h, 温度控制在 80~85℃, 搅拌速度为 1300r/min。用上述方法配制出含有均匀分散纳米碳酸钙、纳米铜粒子混合物的润滑油。

配制的实验油样包括: 纳米碳酸钙与纳米铜粒子总添加量的质量分数分别为: 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%; 而且纳米碳酸钙与纳米铜的质量分数之比分别为 1: 0, 1: 1, 1: 2, 2: 1, 3: 1 及 0: 1, 再加上不含纳米粒子的 500SN 基础油, 共 31 种实验用油样。

用 MRS-1J 四球长时摩擦磨损试验机, 分别测试油样的最大无卡咬负荷 P_B 、磨痕直径 WSD 和摩擦系数 μ 。采用 GCr15 钢球, $\phi 12.7\text{mm}$, HRc 64~66。磨痕直径和摩擦系数是同时测试的, 磨痕直径由 15J 读数显微镜读出。实验条件见 GB/T 12583-1998 标准^[1], 磨痕直径的实验条件为在 392N 负荷下、摩擦 30min。

使用 SIRION200 型场发射型扫描电镜(SEM)对实验钢球磨痕表面进行观察, 并利用 Digital Instruments Nanoscope E 型原子力显微镜(AFM)对纳米碳酸钙与纳米铜的总添加量的质量分数为 0.6%, 纳米碳酸钙与纳米铜的质量分数之比为 1: 1 的油样, 在 392N 负荷下、摩擦 30min 的钢球磨痕表面进行观察分析, 用以研究摩擦表面纳米粒子的形貌与分布状态。

2 实验结果与讨论

2.1 纳米粒子的形貌与粒径

由图 1a, b 可见, 纳米碳酸钙粒子与纳米铜粒子均

呈颗粒状, 纳米碳酸钙粒子与纳米铜粒子的平均粒径分别约为 40nm 与 60nm 左右, 而且颗粒大小较均匀。颗粒状的纳米粒子在摩擦表面可能会起“微滚珠”的承载作用; 也有可能起填充磨损凹坑、修复与分割摩擦表面的作用^[9, 10]。

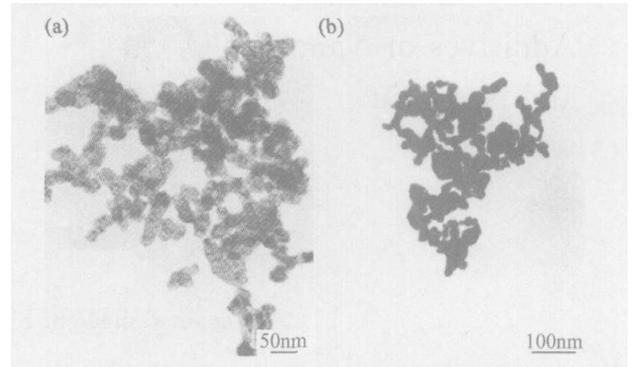


图 1 纳米 CaCO_3 (a) 和 Cu (b) 粒子的 TEM 形貌

Fig. 1 TEM morphology of nano- CaCO_3

(a) and nano-Cu (b)

2.2 纳米添加剂的摩擦学性能

表 1 为不同纳米碳酸钙与纳米铜粒子总添加量的质量分数以及不同的纳米碳酸钙与纳米铜粒子质量分数之比与摩擦学性能的关系。从表 1 可看出, 在 500SN 基础油中加入少量的纳米粒子(添加量在 0.2%~1.0%)后均有效果; 并且纳米碳酸钙和纳米铜粒子以混合物方式加入要比单独加入效果好。从表中还可以看出, 纳米碳酸钙和纳米铜粒子混合物的最佳的添加方式为: 纳米碳酸钙与纳米铜粒子总添加量的质量分数为 0.6%、纳米碳酸钙与纳米铜粒子质量分数之比 1: 1; 此时的润滑油具有最佳摩擦学性能: 最大无卡咬负荷 $P_B = 784\text{N}$; 磨痕直径 WSD = 0.34mm; 摩擦系数 $\mu = 0.0789$ 。

摩擦学性能的实验结果表明, 适量的纳米粒子加入后, 由于纳米粒子充分覆盖摩擦表面, 使在摩擦表面生成的油膜起到了更好的抗磨、减摩作用; 纳米粒子添加量过少或过多均不利于抗磨、减摩作用的充分发挥。实验结果还表明, 纳米碳酸钙和铜粒子可能在摩擦表面起不同的作用, 纳米碳酸钙粒子可能以“微滚珠”形式起承载作用为主; 纳米铜粒子可能以“填充”磨损凹坑、修复摩擦表面的作用为主。两种纳米材料粒子达到适当比例, 会相互配合、协同起到有效的抗磨、减摩效果。

2.3 磨痕表面 SEM 形貌分析

图 2a, b 分别为不含纳米粒子的 500SN 基础油与纳米碳酸钙与纳米铜粒子总添加量的质量分数为 0.6%, 纳米碳酸钙与纳米铜粒子质量分数之比 1: 1 的润滑油的实验钢球的表面磨痕形貌。从图 2a 可以

看出不含纳米粒子的 500SN 基础油实验钢球的磨痕较粗、较深, 表面有严重的金属粘附、剥落及金属转移痕迹。图 2b 中纳米碳酸钙与纳米铜粒子总添加量的质量分数 0.6%, 纳米碳酸钙与纳米铜粒子质量分数之

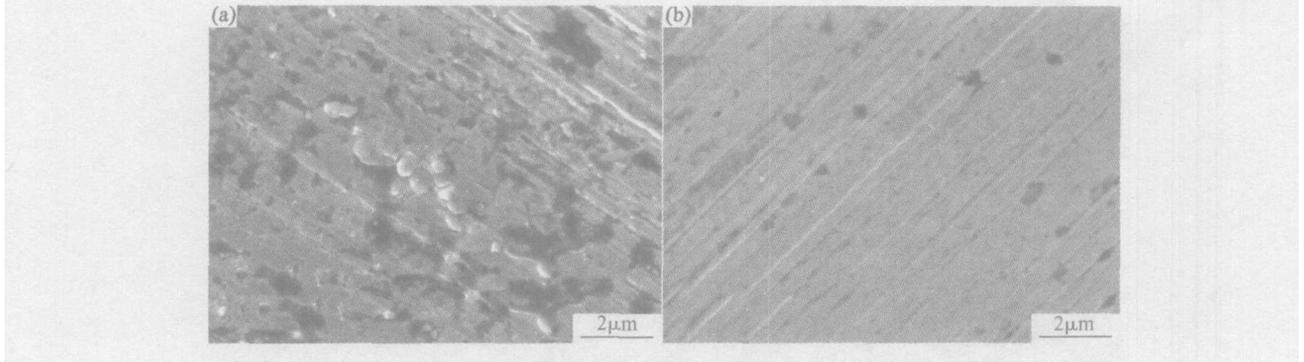


图 2 磨损钢球表面磨斑 SEM 形貌 (a) 500SN; (b) $W_{(\text{CaCO}_3 + \text{Cu})} = 0.6\%$, $W_{\text{CaCO}_3} : W_{\text{Cu}} = 1 : 1$

Fig. 2 SEM morphology of wear scars of steel balls (a) 500SN; (b) $W_{(\text{CaCO}_3 + \text{Cu})} = 0.6\%$, $W_{\text{CaCO}_3} : W_{\text{Cu}} = 1 : 1$

表 1 纳米粒子用作润滑油添加剂的摩擦学性能

Table 1 Tribological properties of nanoparticles as additives in lubricating oils

Mass fraction ratio of CaCO_3 and Cu	Tribological property	Mass fraction of total additives (CaO_3 and Cu) / %				
		0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
1: 0	P_B/N	696	726	755	726	726
	WSD/mm	0.48	0.45	0.43	0.45	0.50
	μ	0.1012	0.0959	0.0862	0.0989	0.1129
1: 1	P_B/N	726	755	784	755	755
	WSD/mm	0.51	0.39	0.34	0.38	0.44
	μ	0.0805	0.0849	0.0789	0.0909	0.1087
2: 1	P_B/N	755	726	726	726	726
	WSD/mm	0.45	0.44	0.42	0.46	0.48
	μ	0.1068	0.0962	0.0879	0.0969	0.1116
3: 1	P_B/N	784	755	755	726	726
	WSD/mm	0.48	0.46	0.43	0.47	0.48
	μ	0.0989	0.1012	0.0895	0.0952	0.1076
1: 2	P_B/N	726	726	755	696	726
	WSD/mm	0.50	0.49	0.45	0.48	0.49
	μ	0.1081	0.1092	0.0970	0.1119	0.1078
0: 1	P_B/N	667	667	696	726	726
	WSD/mm	0.54	0.53	0.50	0.48	0.49
	μ	0.1087	0.1086	0.1092	0.1021	0.1115
500SN (base oil)	P_B/N	392				
	WSD/mm	0.64				
	μ	0.1205				

2.4 磨痕表面纳米粒子的观察、分析

本研究利用原子力显微镜(AFM)与场发射扫描

比 1:1 纳米粒子混合物添加剂的润滑油的实验钢球表面的磨痕变浅、变细, 几乎无明显粘附、剥落痕迹。图 2a, b 中通过对磨痕的 SEM 观察分析也充分表明, 纳米碳酸钙、纳米铜粒子混合物具有明显的抗磨、减摩效果。

电子显微镜对纳米碳酸钙与纳米铜粒子总添加量的质量分数为 0.6%, 纳米碳酸钙与纳米铜粒子质量分数之比为 1:1 纳米粒子的润滑油的钢球, 在 392N 负荷、摩擦 30min 条件下, 钢球的摩擦表面上的纳米粒子的存在形态与分布情况进行了观察与分析, 从而进一步探索纳米粒子添加剂的抗磨、减摩机理。图 3a, b 和图 4a, b 分别为 AFM 和 SEM 观察结果。

图 3a 为不含纳米粒子的 500SN 的润滑油的实验钢球的表面磨痕的 AFM 图像, 图 3b 为含纳米粒子添加剂的润滑油的实验钢球的表面磨痕的 AFM 图像。从图 3a 与图 3b 对比可以看出, 无纳米粒子添加剂的 500SN 润滑油的实验钢球的表面磨痕的较深, 含纳米粒子添加剂的润滑油的实验钢球的表面分散分布着许多纳米粒子、表面磨痕也相对变浅。

图 4a, b 为对添加于润滑油中的纳米粒子在摩擦表面上的高倍扫描电镜形貌观察分析, 从图 4a 中可以看到绝大多数纳米粒子在摩擦表面呈分散分布状态, 正是这些大量的、呈分散分布的、颗粒状的纳米粒子在摩擦表面起到了“微滚珠”作用, 它们在摩擦表面防止摩擦副金属表面直接接触与发生粘附, 起到了降低摩擦系数、减少磨损的作用。从图 4b 中还可以看到部分纳米粒子“填补”在摩擦表面的凹坑中, 起到了“填充、修复”磨损表面的作用, 这同样也可以对摩擦表面起到了降低摩擦系数、减少磨损的作用。

3 结论

(1) 纳米碳酸钙与纳米铜粒子混合物作为润滑油添加剂具有明显的抗磨、减摩作用, 而且纳米粒子复合

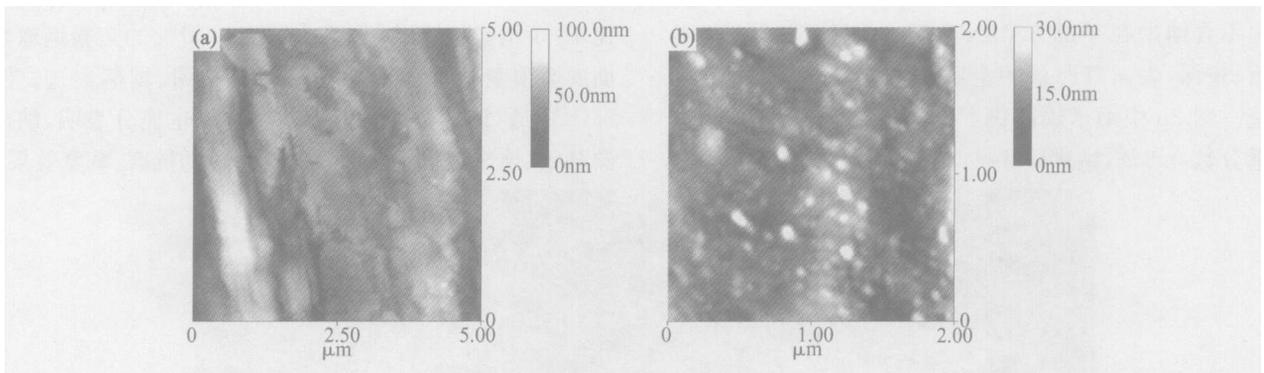


图 3 钢球表面磨痕的 AFM 图像 (a) 500SN ; (b) 含纳米颗粒

Fig. 3 AFM image of wear scars of steel balls (a) 500SN ; (b) with nanoparticles

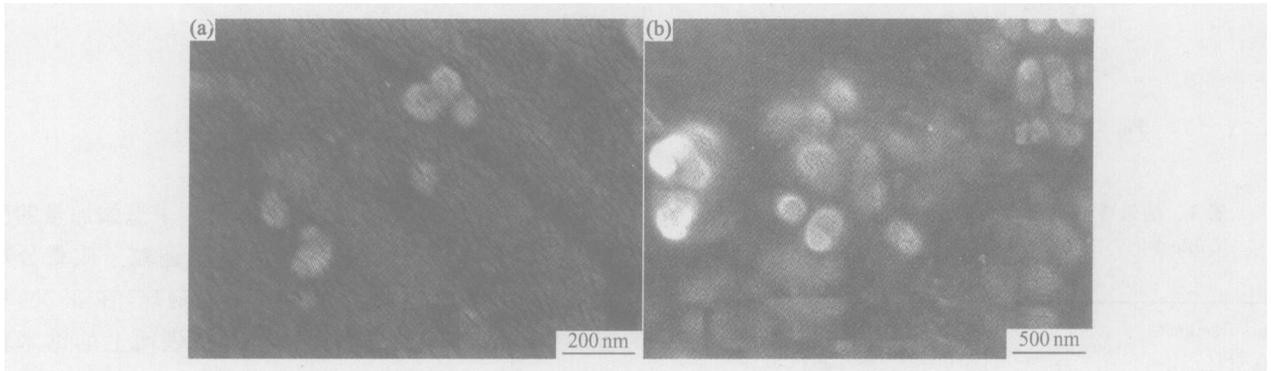


图 4 磨痕表面纳米粒子的扫描电镜观察 (a)“微滚珠”; (b)“填充、修复”磨损表面

Fig. 4 SEM morphology of nanoparticles on the wear scars (a)“miniature bearing”; (b)“filled and repaired” worn surface

添加入润滑油的效果优于单一添加的效果。

(2) 纳米碳酸钙和纳米铜粒子混合物的最佳添加方式为: 纳米碳酸钙与纳米铜粒子总添加量的质量分数为 0.6%, 纳米碳酸钙与纳米铜粒子质量分数之比为 1:1, 此时的润滑油具有最佳的摩擦学性能。

(3) 纳米粒子可能在摩擦表面通过“微滚珠”、“填充、修复”磨损表面等方式对摩擦表面起降低摩擦系数、减少磨损的作用。

致谢: 本论文受到了上海交通大学分析测试中心、复旦大学材料系分析测试中心与上海市纳米测试中心的帮助与支持, 特致以深切的谢意。

参考文献

- [1] TARASOV S, KOLUBAEV A, BELYAEV S, et al. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil [J]. *Wear*, 2002, 252: 63–69.
- [2] RAPOPORT L, LVOVSKY M, LAPASKER I, et al. Friction and wear of bronze power composites including fullerene-like WS_2 nanoparticles [J]. *Wear*, 2001, 249: 150–157.
- [3] CHHOWALLA M, AMARATUNGA G A J. Thin film of fullerene-like MoS_2 nanoparticles with ultra-low friction and wear [J]. *Nature*, 2000, 407: 164–167.
- [4] CIZAIRE L, VACHER B, LE MOGNE T, et al. Mechanism of ul-

tra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS_2 nanoparticles [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 160: 282–287.

- [5] 党鸿辛, 赵彦保, 张治军. 纳米微粒添加剂的摩擦学性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2004, 24(2): 185–187.
- [6] 沃恒洲, 胡坤宏, 胡献国. 纳米二硫化钼作为机械油添加剂的摩擦学特性研究 [J]. *摩擦学学报*, 2004, 24(1): 33–37.
- [7] 董国军, 罗云霞, 曲建俊. 纳米金属粉在润滑中的应用 [J]. *润滑与密封*, 2004, (6): 115–117, 124.
- [8] 霍玉秋, 闫玉涛, 刘晓霞, 等. 单分散纳米 SiO_2 的制备及其作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(1): 34–38.
- [9] 刘维民. 纳米颗粒及其在润滑油中的应用 [J]. *摩擦学学报*, 2003, 23(4): 265–267.
- [10] 岳美娥, 周惠娣. 纳米微粒在摩擦学中的应用研究 [J]. *润滑与密封*, 2003, (2): 85–87.
- [11] GB/T 12583–1998, 润滑剂极压性能测定法 (四球法) [S].

基金项目: 上海市教委科技发展基金项目 (05FZ31); 上海市重点学科建设项目 (T0601); 上海海事大学重点学科建设项目 (XL0103)

收稿日期: 2006-03-27; 修订日期: 2006-07-22

作者简介: 顾卓明 (1945–), 男, 博士, 教授, 主要从事材料摩擦学、表面工程研究, 联系地址: 上海市浦东大道 1550 号上海海事大学商船学院 (200135)。