

天然鳞片石墨与油溶性添加剂相互作用的研究*

楚书凤 金芝珊 薛群基

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室 兰州 730000)

摘要 考察了天然鳞片状石墨与润滑油脂中几种常用油溶性添加剂的相互作用及其对油品润滑性能的影响.结果表明:仅添加石墨的润滑油的润滑性较差,而添加石墨与含活性基团添加剂的油品润滑性明显提高.石墨与润滑油中几种添加剂具有良好的配伍性和一定的协同作用.利用 X 射线光电子能谱仪检测了不同工艺条件下以石墨与含活性元素 S 的添加剂复合后 S 在石墨上的吸附量.石墨与某些添加剂的协同作用是在摩擦过程中相互作用形成了复合膜的结果.

关键词 润滑油添加剂 吸附 润滑性 石墨 复合膜

分类号 O 647.9

石墨的结构、纯度和粒度都是影响其润滑性能的主要因素.经过提纯后的天然鳞片状石墨(质量分数高于 95%)具有六方晶系的层状结构,其润滑性能比合成石墨及非晶系天然石墨的都好.石墨用作润滑剂的粒度不小于 $0.1\mu\text{m}$,而在润滑油中应用的石墨微粒的粒度处于 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 的范围,其中小于 $1.0\mu\text{m}$ 的占 98% 以上.研究发现:仅含有石墨的润滑油的润滑性能比较差,而当石墨与含有 Cl, S, P 等活性元素或羧基、胺基等活性基团的物质复合使用时,可以明显提高油品的润滑性^[1];石墨在金属表面上的附着力与石墨层间的作用力相差不大^[2].剪切力既可以使石墨层间滑动而起到润滑剂作用,又能够使吸附在金属表面上的石墨脱离摩擦表面而起到磨粒作用致使润滑性变差.由此可见,石墨与金属表面附着力的对其润滑性起着重要作用.在润滑油脂中将石墨与带有活性元素或活性基团的物质复合应用,比单独使用石墨时具有更高的承载能力和耐磨性.以石墨为减磨剂而广泛应用的节能油添加剂,在含有多种添加剂的内燃机润滑油中的应用效果良好.但是,有关石墨与常用油溶性添加剂之间相互作用的研究报道目前还实属鲜见,因而人们至今对此还不太清楚.本文报道作者对石墨与几种常用的油溶性添加剂在基础油中相互作用机制的试验研究结果.

1 试验部分

1.1 基础油和添加剂

试验所用基础油为精制矿物油,其在 40°C 时的运动粘度为 $100.7\text{mm}^2/\text{s}$.石墨为山东

* 国家自然科学基金资助项目 /1995-06-21 收到初稿,1997-04-18 收到修改稿.本文通讯联系人楚书凤.

楚书凤 女,1940 年出生,河南省人,1965 年毕业于北京化工学院,目前主要从事固体润滑材料和润滑油添加剂的应用研究,发表论文 25 篇,现为中国科学院兰州化学物理研究所高级工程师.

金芝珊 女,1947 年出生,上海市人,1966 年毕业于上海轻工业学院,目前主要从事有机合成和润滑油添加剂的研制工作,发表论文 35 篇,现为中国科学院兰州化学物理研究所高级实验师.

薛群基 中国工程院院士,其它简介内容见本刊 1997 年第 1 期第 1 页.

南墅石墨矿生产的鳞片状石墨,其中碳含量的质量分数(下同)高于 99.0%,粒度在 $5\mu\text{m}$ 以下.所用添加剂:① 清净分散剂有硫磷化聚异丁烯钡盐(T108)、烷基水杨酸钙(T109)和聚异丁烯丁二酰亚胺(T113B);② 抗氧化剂有二烷基二硫代磷酸锌(T202)和二丁基二硫代胺基甲酸锌(ZDTC);③ 油性剂有油酸乙二醇酯(EGO)、磷苯二甲酸二辛酯(DOP)和硫化棉籽油(T404);④ 极压添加剂有氯化石蜡(T301)、二苯二硫(T302)、磷氮剂(P-N)、亚磷酸二丁酯(T304)和硫化烯烃(T308).

1.2 试验仪器与条件

1.2.1 润滑性能试验

润滑性能试验在四球式摩擦磨损试验机上进行,试验条件为:转动速度 1450 r/min ,室温,对磨材料是 GCr15 钢,按照 GB3142 规程测定最大无卡咬负荷(p_B 值).在 294 N 负荷下测定钢球的磨斑直径($D_{30\text{ min}}^{294\text{ N}}$)及摩擦因数.基础油的 $p_B = 333\text{ N}$, $D_{30\text{ min}}^{294\text{ N}} = 0.59\text{ mm}$,摩擦因数在 $0.088 \sim 0.093$ 之间.在基础油中添加 $\varphi\%$ 石墨后的 $p_B = 372\text{ N}$, $D_{30\text{ min}}^{294\text{ N}} = 0.60\text{ mm}$,摩擦因数处于 $0.086 \sim 0.090$ 的范围.

1.2.2 分析仪器

用 X 射线光电子能谱仪(XPS)测定石墨中 S 与 C 的原子比和 S_{2p} 电子结合能(以 C 原子的电子结合能 284.6 eV 为基准).所用试验条件: Mg 靶,激发能量 1253.6 eV ,室温,真空度 $7.5 \times 10^{-7}\text{ Pa}$.用 X 射线衍射仪(XRD)测定石墨吸附硫化物后对其结构的影响,测试条件为 Cu 靶.用 CDR-1 型差示扫描量热计(DSC)进行有机硫化物及其在石墨上吸附后的差热分析:铝坩埚,静态空气,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温升至 600°C .用 BIJ-2 型 80042 表面轮廓仪测定摩擦表面的形貌.用电子探针微分析仪(EPM A)测定摩擦表面元素 S 的分布.

1.3 样品的制备与表面分析

1.3.1 测定摩擦性能的样品制备

测定摩擦性能的试验样品以基础油为基准,其中几种添加剂的含量如表 1~4 所列.样品搅拌均匀,凡含有石墨的样品都经过超声波分散处理 20 min .

1.3.2 吸附样品的制备

吸附样品按照质量比为添加剂:石墨 = 1:1 的比例(T302 先溶于基础油中)并且依照这样的顺序进行制备:① 添加剂与石墨搅拌均匀后取样;② 将①样经三辊机混合 3 遍取样;③ 将②在烘箱内于 100°C 下保存 40 h ,接着待其冷却后再取样.在各样品中分别加入适量的石油醚充分搅拌进行洗涤,然后在 10000 r/min 下进行离心分离.沉淀物再用石油醚洗涤,分离,如此反复 3 次以上,最后将沉淀物烘干,备分析试验用.

1.3.3 摩擦表面分析

用 Falex 试验机在 1.3 kN 和 2.2 kN 负荷下各进行 1 h 试验,摩擦试验后分别用表面轮廓仪和 EPM A 对摩擦表面形貌及元素 S 的面分布进行考察与分析.

2 试验结果与讨论

2.1 石墨与清净分散剂的复合作用

清净分散剂能够部分地中和润滑油中氧化生成的含氧酸,或以胶质形式将过氧化物包围阻止其进一步氧化缩合,从而减少漆膜的形成;对油中生成的胶质和积碳有很强的吸附和

分散能力,防止它们凝聚起来形成油泥.表 1列出的是石墨与这些清净分散剂复合后的试验结果.可以看出,石墨与所试验的清净分散剂具有良好的配伍性和不同程度的协同作用,而且除 T109外,石墨与这些清净分散添加剂复合均使摩擦因数有明显的降低.

表 1 石墨与清净分散剂复合后的摩擦学性能
Table 1 The tribological properties after the graphite incorporated with detergent or dispersant

Mass fraction/%		p_B /N	$D_{30\min}^{294\text{ N}}$ /mm	—
Additive	Graphite			
2.0T113		333	0.53	0.079~0.093
2.0T113	1.0	392	0.53	0.077~0.082
1.3T108		412	0.54	0.072~0.088
1.3T108	1.0	392	0.51	0.072~0.077
1.3T109		372	0.56	0.082~0.088
1.3T109	1.0	392	0.42	0.082~0.088
1.3T108+0.7T113B		402	0.53	0.067~0.082
1.3T108+0.7T113B	1.0	412	0.55	0.072~0.077
1.3T109+0.7T113B		392	0.39	0.077~0.088
1.3T109+0.7T113B	1.0	412	0.38	0.072~0.077

2.2 石墨与抗氧抗腐剂的复合作用

由于 T202是过氧化物分解型的抗氧化添加剂,同时兼有极压抗磨作用,是内燃机油中重要的添加剂之一. T202与多数油溶性添加剂具有良好的配伍性,在实际应用中常与链反应停止剂 ZDTC同时使用.石墨分别与 T202和 ZDTC复合对油品摩擦学性能影响的试验结果列于表 2,可见石墨与 T202及 ZDTC都具有良好的配伍性.

表 2 石墨与抗氧抗腐剂复合后的摩擦学性能
Table 2 The tribological properties after the graphite incorporated with oxidation corrosion inhibitors

Mass fraction/%		p_B /N	$D_{30\min}^{294\text{ N}}$ /mm	—
Additive	Graphite			
0.75T202		961	0.36	0.072~0.077
0.75T202	1.00	931	0.33	0.077~0.080
2.00ZDTC		588	0.41	0.072
2.00ZDTC	1.00	490	0.38	0.077~0.080

2.3 石墨与油性剂的复合作用

油性剂分子中所含的极性基吸附在金属表面上,形成单分子层或多分子层的润滑膜,在边界润滑状态下可以起降低摩擦的作用.石墨与油性剂复合对油品的摩擦磨损性能之影响的考察结果列于表 3.可以看出,石墨分别与 EGO, DOP, T404复合对润滑油膜的强度和耐磨性都没有明显的影响,然而石墨分别与 EGO和 DOP复合都能使摩擦因数降低,特别是其与 EGO复合时的效果最明显.

2.4 石墨与极压添加剂的复合作用

极压添加剂为含有 S, Cl, P, N, Mo等活性元素的极性化合物和固体润滑剂,极压添加

表 3 石墨与油性剂复后的摩擦学性能

Table 3 The tribological properties after the graphite incorporated with oily additives

Mass fraction/%		p_B /N	$D_{30\min}^{294\text{ N}}$ /mm	—
Additive	Graphite			
10. 0EGO	1. 0	392	0. 44	0. 067~ 0. 072
10. 0EGO		392	0. 48	0. 051~ 0. 062
11. 5T404	1. 0	863	0. 43	0. 082~ 0. 093
11. 5T404		863	0. 48	0. 082~ 0. 093
1. 0DO P	1. 0	373	0. 59	0. 088~ 0. 093
1. 0DO P		392	0. 55	0. 077

剂在齿轮油、极压抗磨油和润滑脂中得到了广泛的应用。石墨与含有活性元素的极压添加剂复合后摩擦磨损性能的试验结果如表 4 所列。可以看出,石墨与所试验的极压添加剂复合后

表 4 石墨与极压添加剂复合后的摩擦学性能

Table 4 The tribological properties after the graphite incorporated with extreme pressure additives

Mass fraction/%		p_B /N	$D_{30\min}^{294\text{ N}}$ /mm	—
Additive	Graphite			
0. 50T304	1. 00	745	0. 34	0. 077~ 0. 082
0. 50T404		745	0. 33	0. 070~ 0. 082
0. 34P-N	1. 00	392	0. 55	0. 077~ 0. 084
0. 34P-N		392	0. 48	0. 086~ 0. 089
1. 60T302	1. 00	510	0. 48	0. 072~ 0. 093
1. 60T302		471	0. 43	0. 088
1. 10T301	1. 00	392	0. 41	0. 070~ 0. 074
1. 10T301		490	0. 43	0. 076~ 0. 091
1. 30T308	1. 00	549	0. 50	0. 077~ 0. 093
1. 30T308		569	0. 45	0. 072~ 0. 111

对油品的润滑性能没有明显的影响,这说明石墨与所试添加剂有良好的配伍性。

3 分析结果与讨论

利用 DSC, XPS, XRD 等技术分析了石墨与有机硫化物之间的相互作用。表 5 列出的是

表 5 试验用几种有机硫化物的主要技术指标

Table 5 Main technic indexes of several organic sulphides for test

Sulfide	Outward	Mass fraction %	Manufacturer
T302	White crystal	24. 53	Plant of Lanzhou Petroleum
T308	Oil state	43. 00	Plant of Lanzhou Petroleum
T404	Oil state	4. 00~ 6. 00	Plant of Lanzhou Petroleum
T202	Oil state	15. 00	Plant of Lanzhou Petroleum

试验所用几种有机硫化物的主要技术指标。

3.1 工艺条件对有机硫化物在石墨上吸附量的影响

硫化物在石墨上的吸附量用 XPS检测,以 S原子数与 C原子数之比表示.工艺条件对所试硫化物在石墨上的吸附量之影响列于表 6和表 7.由表 6所列数据可以看出,由于工艺条件不同,同种硫化物 (T308)在石墨上的吸附量不同.样品经三辊机混合使石墨与硫化物的接触充分,加热促进硫化物向石墨微孔扩散,所以吸附量高.这种工艺过程与石墨微粒随着机械运动进入摩擦界面而产生的效果相似.由表 7可见, T404 中的元素 S含量远比 T302 中的低,但经过处理后, T404 在石墨上的吸附量却比 T302 在石墨上的吸附量大,这表明有机硫化物的结构对其在石墨上的吸附量影响很大.

表 6 工艺条件对元素 S在石墨上的吸附量影响 (S/C原子比)

Table 6 Effect of preparation conditions
on the adsorption of sulphur on the graphite (S and C atom ratio)

Stirring	Stirring+ mixing by three roller	Stirring+ mixing by three roller+ heating
0.7	2.4	3.5

表 7 几种硫化物在石墨上的吸附量

Table 7 Adsorption of several sulphides on the graphite

Additive	Mass fraction/%		
	Content of sulphur	Stirring+ mixing by three roller	Stirring+ mixing by three roller+ heating
T202	14.70	1.00	1.90
T302	24.53	0.20	0.20
T404	4.34	0.60	0.70
T308	44.51	2.40	3.50

3.2 石墨吸附硫化物后的 XRD, XPS和 DSC分析

石墨吸附 T308后的 XRD图与纯石墨的 XRD图完全一致,这说明石墨吸附硫化物后对其晶体结构没有影响.

石墨吸附硫化物后的 XPS分析结果如表 8所列,可见石墨吸附硫化物后,除检测到元

表 8 石墨吸附硫化物后的 XPS分析

Table 8 XPS analysis of the graphite after sulphides adsorption

Additive	Atom fraction/%		S _{2p} binding energy /eV
	C	S	
T202	98.1	1.9	162.4
T404	99.3	0.7	163.3
T302	99.8	0.2	163.7
T308	96.5	3.5	163.5

素 C外,还检测出有元素 S存在,在吸附 T202的样品中 S_{2p} 电子结合能约为 1 eV,可以判断这个样品中的 S原子容易供给电子,具有较高的化学活性.

表 9列出的是硫化物及其在石墨上吸附之后的差热分析结果.可以看出,硫化物从石墨

上脱附的最低温度比相应有机硫化物开始分解的温度高,这说明硫化物被石墨吸附后其脱附有滞后现象.

表 9 石墨吸附硫化物后的 DSC 分析

Table 9 DSC analysis of the several sulphides and the graphite after adsorbed the several sulphide

Additive	Starting temperature for decomposition of the sulphide /℃	Starting temperature for desorption of the sulphide from graphite /℃
T202	228	352
T404	162	317
T302	245	331
T308	194	242

3.3 石墨吸附硫化物后的耐磨性能及磨损表面分析

石墨吸附硫化物之后的耐磨性能,以及相应硫化物与石墨复合后的耐磨性能如表 10 所列.可以看出,无论是润滑油膜强度还是耐磨性能,石墨吸附硫化物后都比石墨单独应用时

表 10 硫化物和石墨与硫化物的复合物及吸附硫化物后之石墨的 p_B 值和 D_{30}^{294N} 值

Table 10 The comparison between p_B and D_{30}^{294N} of the sulphide and composite of the sulphide with graphite and the graphite adsorbed the sulphide

Additive	p_B / N			D_{30}^{294N} / mm		
	Sulphide	Sulphide+graphite	Graphite adsorbed sulphide	Sulphide	Sulphide+graphite	Graphite adsorbed sulphide
T202	961	932	481	0.36	0.33	0.43
T302	510	471	471	0.48	0.48	0.48
T308	549	569	392	0.50	0.45	0.55
T404	863	863	392	0.43	0.48	0.53

的好.这表明石墨与有机硫化物添加剂复合产生的协同效应是由于在摩擦过程中,石墨吸附有机硫化物提高其在表面的附着力形成了牢固结合的复合膜,因而显示出较高的承载能力和较好的耐磨性能.但是,由于石墨吸附硫化物中活性元素的量少而效果不很明显.由此可见,石墨必须与一定量的含有活性元素的物质复合才能显示出更好的效果.表 11 所列为表

表 11 不同润滑条件下摩擦表面粗糙度的分析结果

Table 11 Analysis results of roughness of the friction surface under different lubricating conditions

Base-oil	Base-oil+graphite	Base-oil+T404	Base-oil+T404+graphite	Base-oil+graphite adsorbed T404	Base-oil+graphite adsorbed T308
3.3	6.9	2.8	2.8	4.73	2.54

面轮廓仪测试的结果.可以看出,仅含石墨的油润滑时的摩擦表面最粗糙,石墨和 T404 复合与只添加 T404 的效果相同,使摩擦表面粗糙度减小.吸附 T404 的石墨摩擦表面比前二者的

粗糙度大,如前所述这是石墨吸附活性元素 S 之含量低的结果.这就进一步说明石墨与有机硫化物之间具有协同作用.

用 EPM A 对 T308 与石墨复合及吸附 T308 的石墨之摩擦表面上元素 S 的分布进行了考察,结果示于图 1.由图可见,2 种摩擦表面上元素 S 的分布均匀,表明尽管 T308 的添加方法不同但其作用的结果相同.分析认为,含有活性元素的添加剂与固体润滑剂复合提高摩擦学性能的机制,是在摩擦条件下活性物质与固体润滑剂协同作用的结果.

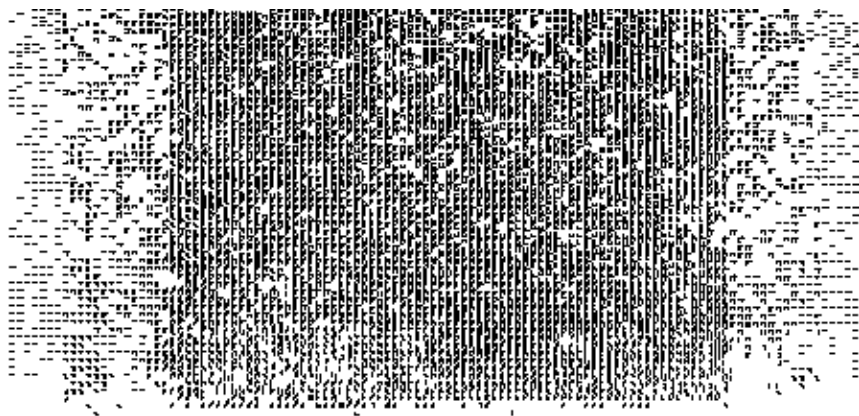


Fig 1 Dispersion of the sulphur element on the rubbed surface

图 1 摩擦表面上元素 S 的分布

4 结论

a. 在给定的试验条件下,石墨与所试验的添加剂复合具有良好的配伍性和程度不同的协同作用.

b. 石墨与所试添加剂之间的相互作用,是摩擦过程中石墨吸附了含有活性元素或活性基团的化合物,从而提高了石墨在摩擦表面的附着力而形成复合膜的结果.

致谢 作者对中国科学院兰州分院分析测试中心齐尚奎、陈正石、丛秋滋、戴枫年各位先生为本研究工作所进行的 XPS、XRD 和电子探针分析表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- 1 薛群基,楚书凤,范煜等.机油中添加固体润滑剂节约燃料油的研究.固体润滑,1989,9(1): 16~22
- 2 中国科学院兰州化学物理研究所,固体抗磨材料编写组.固体抗磨材料.北京:科学出版社,1973.28

Study of the Interaction between Natural Flake Graphite and Oil Soluble Additives

Chu Shufeng Jin Zhishan Xue Qunjì

*(Laboratory of Solid Lubrication Lanzhou Institute of Chemical Physics
the Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730000 China)*

Abstract The interaction between natural flake graphite and oil soluble additives and the effect of the interaction on the lubrication property of oils have been investigated. The results show that the oil containing graphite only exhibits poor lubricity, but the oil containing both graphite and additive with active elements or group gives much better lubricity. This indicates that there exist good compatibility and some synergism between graphite and oil additives. The adsorption content of S element on graphite from the mixture of graphite and additives containing sulphur was detected by means of XPS analysis. It was found that the adsorption of organic sulphides on graphite was affected by the molecular structure of sulphides and the adsorption was beneficial for the lubricity. This could be attributed to the formation of the composite film of graphite and additives on the rubbing surfaces.

Key words oil additive adsorption lubricity graphite composite film

Classifying number O647.9