

高铈酸钙与 PETE 基础油的复配及其宽温度范围减摩性能

刘 阳^{1*}, 王俊海¹, 刘林林^{1,2}, 李 曙¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016; 2. 中国天辰工程有限公司, 天津 300400)

摘 要: 优选出将 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 粉末长期稳定分散在季戊四醇脂 (PETE) 基础油中的表面活性剂体系及其含量, 制备出含 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 成分的 PETE 复配油品. 考察了油品从室温到 600 °C 对 Si_3N_4 球/GH128 盘摩擦副的润滑能力. 结果表明: OP-10 加 SDS 的表面活性剂体系具有超过 90 天的稳定分散效果, $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 质量百分数为 0.5% ~ 1.0% 的 PETE 复配润滑油, 在宽温度范围具有良好的减摩效果, 全程摩擦系数保持在 0.15 ~ 0.25. 讨论了从油润滑平稳过渡到固体薄膜润滑的混杂润滑模式的作用机理.

关键词: 高铈酸钙; 复配油品; 减摩; 宽温度范围

中图分类号: TH117.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2014)03-0262-06

The Complex of Pentaerythritol Ester Base Oil by Calcium Perrhenate and Its Anti-friction Performance in Wide Temperature Range

LIU Yang^{1*}, WANG Jun-hai¹, LIU Lin-lin^{1,2}, LI Shu¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

2. China Tianchen Engineering Corporation, Tianjin 300400, China)

Abstract: In the present paper, the optimum matching of surfactant additive and calcium perrhenate concentration in pentaerythritol ester base oil for long time stability was selected. The anti-friction performance of this complex oil was investigated by using a ball-on-disc (Si_3N_4 /GH128 super-alloy) rubbing tribo-meter from room temperature to 600 °C. The results show that the surfactant additive composite of OP-10 and SDS was stable after storage over 90 days. The complex oil containing 0.5% ~ 1.0% calcium perrhenate presented good anti-friction effect in a wide temperature range with friction coefficient about 0.15 ~ 0.25. The possibility about a hybrid lubrication mode, i. e. smooth transition from oil film to solid lubrication at elevated temperature, is discussed.

Key words: calcium perrhenate, complex oil, anti-friction, wide temperature range

宽温度范围的润滑问题涉及航天、航空、核能、交通和材料等重要工程领域, 极端工况下热引擎和高温运动机构及密封部件对润滑油品的要求极为苛刻. 现有的润滑油只在较低温度下服役, 300 °C 以上

便会因挥发、分解或氧化而失效; 常用的固体润滑剂最高使用温度有限, 如二硫化钼、石墨分别只能工作到 400 和 550 °C 左右, 超过温度便会因氧化而失去润滑功能^[1]. 碱土和稀土金属的氟化物虽可以在

Received 22 August 2013, revised 5 November 2013, accepted 12 November 2013, available online 28 May 2014.

* Corresponding author. E-mail: liuyang@imr.ac.cn, Tel: +86-24-23971982.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51175489).

国家自然科学基金项目(51175489)资助.

500 ℃ 以上的高温环境中发挥减摩作用,但在低温却失去润滑功能. 解决从室温到800 ℃ 范围的全程润滑问题,一直是摩擦与润滑领域的关键技术难题^[2-3].

叶萍萍^[4]等在基础润滑油中添加 NiMoO_2S_2 粉末,测定其对氮化硅/不锈钢摩擦副的减摩效果,除在 300 ~ 400 ℃ 基础油失效区内摩擦系数较高外,从室温到 800 ℃ 范围内摩擦系数均在 0.25 以下. 刘林林等^[5]合成并研究了 8 种高铼酸盐 $\text{Me}(\text{ReO}_4)_2$ 粉末的减摩行为,实验结果表明 Co、Ca、Cu 和 Pb 的高铼酸盐可能具有加在油品中构成宽温度范围减摩成分的潜质.

本文中以水溶液法合成并经表征的 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 为研究对象,通过选配表面活性剂考察其在基础润滑油中的稳定分散性能,并依据从室温至 600 ℃ 的摩擦试验结果评估其润滑行为. 探索其作为一种润滑成分,与基础润滑油的配伍和协同作用,实现在低温下保持油膜润滑,当温度升高使油品氧化或分解失效后,能平稳过渡到固体润滑膜的润滑状态,即实现一种新型的混杂润滑模式,以满足特殊工况下运动机构及密封部件的宽温度范围润滑要求.

1 实验部分

1.1 材料及制备

采用水溶液合成方法,即向 HReO_4 溶液中添加 CaCO_3 制备 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 粉末. 经过 XRD 分析并对比高铼酸钙标准卡片(卡片号 43 - 0165 和 43 - 0515),其主量相为 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,次量相为 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,分别对应为单斜晶体与四方晶体结构^[5].

润滑基础油选择商品级的季戊四醇脂(Pentaerythritol Ester, 以下简称为 PETE),属综合性能较好的酯类合成油,其闪点为 300 ℃,热分解温度为 316 ℃,黏度为 60 ~ 70 cst (40℃) 和 12.5 ~ 13.5 cst (100 ℃).

摩擦副由镍基高温合金 GH128 盘与 Si_3N_4 陶瓷球组成,盘试样的主要成分为 Ni 和 Cr、W、Mo、Al、Ti 及 Fe,硬度 HV340 ~ 360,表面粗糙度 R_a 0.2 μm;陶瓷球符合 GB/T308 - 2002 标准,直径为 3 mm,硬度 HV₁₀ 不小于 1 380.

1.2 试验方法

在 UMT 摩擦试验机上测定摩擦系数,为保证试验中滴加润滑油的需要,按图 1 所示增加了供油管路,每次滴加的油量由手工控制. 名义单位载荷为

75.3 MPa,速度为 7.54 mm/s. 摩擦系数取滴加润滑油后的稳定值,计算 3 次以上有效试验的平均结果.

采用 SSX - 550 型扫描电镜和 D/max - 2500PC 型 X 射线衍射仪(Cu 靶/ $\text{K}\alpha$ 射线)对磨痕形貌和磨屑成分及结构等进行分析表征.

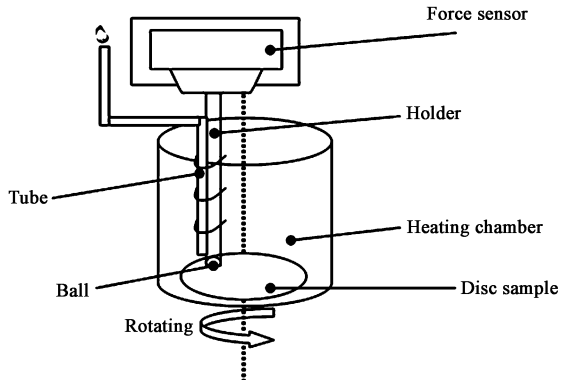


Fig. 1 Sketch of oil supplied tube improved on UMT tester
图 1 在 UMT 摩擦试验机上增加的供油管路示意图

2 试验结果

2.1 表面活性剂的优选

由于 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 在水中溶解度很大,经测定为 187 g/100 g H_2O (20 ℃). 以常用的微乳液法制备纳米 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 颗粒乳状液后,再采用相转移法均匀分散在基础油中的方法并不适用,因此只能选择乳化脱水法均匀稳定地分散 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 粉末到油品中进行复配. 即先用表面活性剂对基础油乳化,再加入适量的 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 水溶液,在适当工艺条件下的充分脱水得到具有长期稳定分散效果的含固体润滑成分的复配油品.

通过试验优选表面活性剂(SA),是确保高铼酸钙在油品中均匀分散和长期稳定的关键. 在油/水体系的乳化过程中,选择合适的表面活性剂,才能稳定乳液的适配状态;只有对固体粒子具有表面修饰功能的表面活性剂,才能与基础油构成稳定的复配体系.

表 1 列出了有代表性的几类表面活性剂,包括阴离子型、阳离子型、非离子型和含氟特殊型,通过考查评估其单组分和组合体系对 PETE 基础油的乳化能力,优选出可用于 PETE 基础油复配 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 的表面活性剂体系.

以 5 g PETE + 1% SA (质量百分数,下文涉及含量比例时均同) 的油品为例,通过大量的试验评价表面活性剂及其配伍组合体系在乳化 PETE 和稳定分散 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 方面的能力. 得到结果是配伍组合

表 1 表面活性剂的名称和类型

Table1 List of the surfactants name in Chinese and English and Description

Common name/Abbreviation	Chinese name/English name	SA description
SDS	Sodium dodecyl sulfate	Anion
CTAB	Cetyl trimethyl ammonium bromide	Cation
OP-10	Polyoxyethylene octyphenyl ether	Nonionic
Span-60	Sorbitan monstearate	Nonionic/polyhydric alcohol
Tween-60	Polyoxyethylene sorbitan monostearate	Nonionic/polyhydric alcohol
DF-002	fluorine-containing	special/fluorine-containing
T105	Middle calcium alkylbenzen sulfonates	Anion
T702	Petroleum sulfonate	Anion

体系优于单一组分的表面活性剂,其中配伍组合体系稳定性效果从优到劣的顺序为,OP-10+SDS 优于 OP-10+DF002,优于 Span-60+Tween60,优于 OP-10+T702,即 OP-10+SDS 的组合体系的乳化和稳定分散效果最佳。

试验表明 OP-10+SDS 的组合体系中配比为 96%OP-10+4%SDS 时效果最佳,与 0.2%~1.5%Ca(ReO₄)₂和 PETE 体系复配,乳化稳定时间可以超过 90 天.所以本文中选定 OP-10+SDS 体系为复配油品表面活性剂。

2.2 Ca(ReO₄)₂与 PETE 的复配

以获得含 0.5%Ca(ReO₄)₂润滑油品为例,进行 OP10+SDS 表面活性剂体系与 PETE 复配,操作过程如下:首先将一定质量的Ca(ReO₄)₂粉末加水制成饱和水溶液,即加水量以将粉末完全溶解为准;然后制备 OP-10 和 SDS 组成的表面活性剂,按比例(1%)加入基础油 PETE 中,经过 80~100℃水浴条件加热并超声波振荡处理 600 s,静置 1 800 s,得到含表面活性剂的乳化油;然后将上述 2 种溶液混合,再超声振荡处理 600~1 800 s,达到充分互溶;最后进行脱水处理。

脱水工艺对Ca(ReO₄)₂分散在油品中的稳定性影响显著,具体参数包括加热温度、搅拌速度和时间.经过系列试验考查了温度 120、150 和 180℃,搅拌速度 80、240 和 400 r/min,脱水时间 300 和 900 s 等参数条件配合下的效果,最后确定的参数组合是加热温度 150℃、搅拌速度 240 r/min 时脱水时间以无明显气泡逸出为佳(并非一定是完全脱水,足以稳定体系和使用即可)。

制备 5gPETE + 1%SA + 0.5%Ca(ReO₄)₂的油品,采用 96%OP-10 + 4%SDS 组合的表面活性剂,在温度 150℃、搅拌速度 240 r/min、脱水时间 300 s 的条件下,经过乳化脱水法复配制备的含高铈

酸钙 PETE 油品具有良好的分散及稳定效果。

2.3 宽温度范围的摩擦系数

2.3.1 添加油品时摩擦系数的测定

图 2 是在 600℃下向 GH128 合金盘表面滴加不同润滑油品时摩擦系数响应情况,对比油样分别是 PETE 基础油、含 1%SA 的 PETE 乳化油和含 1%SA 与 0.5%Ca(ReO₄)₂的复配油品.可见在摩擦过程中滴加油品时(对应的虚线点),摩擦系数出现不同程度的变化和波动:由于 PETE 在 600℃高温下迅速挥发分解,摩擦系数几乎无变化而保持在较高值;滴加只含 SA 和加入 0.5%Ca(ReO₄)₂的 PETE 复配油时,摩擦系数均出现了明显降低的时间段,维持一段时间后再升高.所以可通过测定多次滴加油品后的平稳时间内(本文中选 50~100 s)的摩擦系数平均值评估复配油品从室温到高温范围内的减摩效果.这种以多次断续方式添加油品也是在实际摩擦过程中补充润滑剂的适用模式。

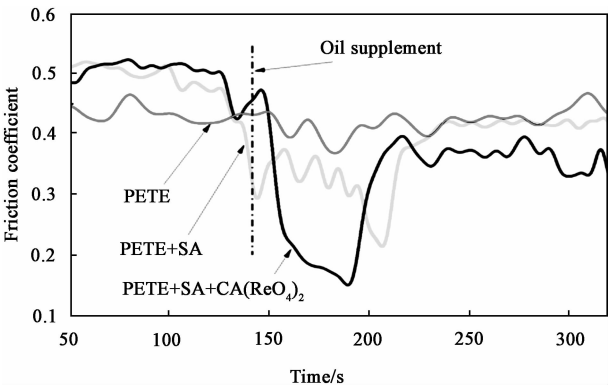


Fig. 2 Repercussion of friction coefficient when oil was added in the rubbing tests

图 2 在摩擦试验中滴加油品时的摩擦系数响应

2.3.2 油品中Ca(ReO₄)₂含量对摩擦系数的影响

为研究Ca(ReO₄)₂含量对减摩效果的影响,制备了Ca(ReO₄)₂质量百分数分别为 0.2%、0.5%和

1.0%的 3 种 PETE 复配油品. 实验表明在制备过程中,加入的 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 水溶液质量百分数较高为好,因为此时带入水分较少,既有利于脱水工艺的控制实施,也能够减少表面活性剂的用量. 配制质量百分数为 0.1% ~ 1.5% 的 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 时,使用 96% OP - 10 + 4% SDS 组合体系表面活性剂的质量百分数达到 1% 即可.

图 3 是 3 种 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 含量复配油品作用于摩擦副的摩擦系数随环境温度变化的曲线. 在 300 ℃ 以下低温区,3 种含量油品的摩擦系数均低于 0.20, 随 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 质量百分数的增加而略有上升;在 600 ℃ 时, $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 质量百分数为 0.5% 和 1.0% 的油品摩擦系数基本相同,约为 0.25,比质量百分数为 0.2% 时接近 0.30 的摩擦系数低了 17%. 可见在高温下,复配油品的 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 质量百分数达到 0.5% 就足以保证减摩效果,较少的 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 含量在低温下润滑效果更佳,并有利于提高实际工程应用中的经济效益.

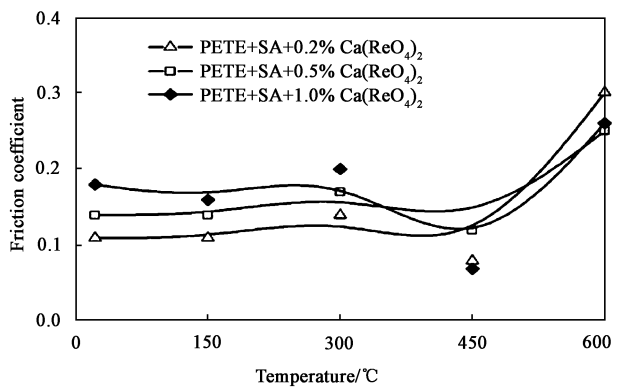


Fig. 3 Effect of $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ concentration on the friction coefficient

图 3 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 浓度对摩擦系数的影响

2.3.3 复配油品宽温度范围内的减摩行为

选择高铈酸盐作为减摩成分与基础油复配的目的,就是希望它能与基础润滑油协同发挥作用,不降低油品在低温度区润滑效果的同时,又发挥其本身具有的高温润滑功能;使复配油品在低温下为油润滑,在高温下基础油挥发分解后转为固体润滑膜,以实现一种油 - 固润滑随温度变化而发挥作用的新型混杂润滑模式^[6-7].

图 4 是含 0.5% $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 加 1% SA 的 PETE 复配油品的摩擦系数随温度变化曲线,同时列出 PETE 基础油、含 1% SA 的 PETE 乳化油和

$\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 粉末的摩擦系数进行对比. 由图 4 可见: $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 粉末在低温下摩擦系数较高 (0.30 ~ 0.37), 当温度超过 300 ℃ 后则开始显示出减摩作用,到 600 ℃ 以上时摩擦系数仅为 0.20 左右. PETE 基础油和含 1% SA 的 PETE 油保持了油脂润滑的特性,低温阶段摩擦系数在 0.12 左右,当超过 300 ℃ 后则很快失效,450 ℃ 以上时摩擦系数值均超过

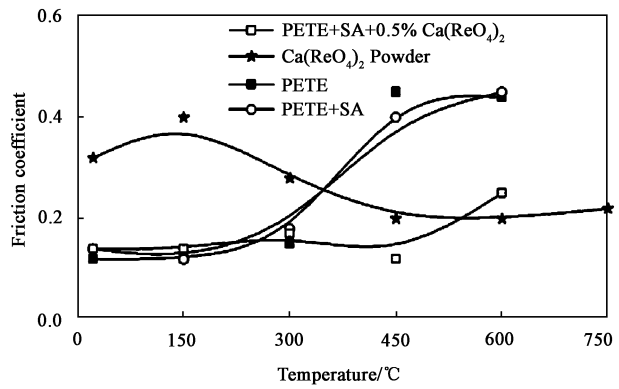


Fig. 4 Anti - friction effect of the complex oil in a wide temperature range

图 4 复配油品在宽温度范围内的减摩效果

0.40. 含 0.5% $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 的 PETE 复配油品在温度低于 300 ℃ 时,摩擦系数远小于固体粉末的数值,与 PETE 基础油相近;超过 450 ℃ 后,复配油品的润滑作用十分明显,摩擦系数远低于 PETE 基础油和含 1% SA 的 PETE 油品;在 600 ℃ 时的摩擦系数小于 0.25. 复配油品在高温区因为 PETE 基础油挥发分解,其减摩作用源于所含的 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 成分,即过渡到固体润滑膜起作用.

3 讨论

从图 4 的摩擦系数变化可以看出,只加表面活性剂的 PETE 油品与 PETE 基础油的作用基本相同,虽低温润滑效果好,但在超过 300 ℃ 出现油品的氧化分解失效后,摩擦系数骤升. 这表明本文中选用 1% 的 96% OP - 10 + 4% SDS 表面活性剂,均匀分散并稳定 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 是成功的,不仅制备出复配油品,更重要的是它不干扰 PETE 基础油的润滑性能. 添加 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 的复配油品在低温下与 PETE 基础油摩擦系数相当,明显优于 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 固体粉末,说明在低温下复配的 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 不影响 PETE 的性能,仍然是油脂的润滑行为起主导作用. 含 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ 的复配油品减摩作用在高温区更为显著,即使到

600 ℃,也保持在 0.25 以下,与Ca(ReO₄)₂粉末的数值接近.这说明在 PETE 基础油挥发分解后,Ca(ReO₄)₂成分起主要的减摩作用.

文献[8]的研究表明,高铼酸钙分解温度较高(900 ℃附近),在本试验的温度范围内能保持易滑移的单斜晶体结构,利于减轻摩擦副间的剪切力.对经过 600 ℃摩擦试验的磨痕进行 SEM-EDS 观测分析可知:加 0.5% Ca(ReO₄)₂的 PETE 润滑油的磨痕沟槽中保留有 1 层摩擦中形成的润滑膜[图 5(a)],能谱分析证实含 Ca(ReO₄)₂的组成元素 Re、

Ca 和 O[图 5(b)],可证明高铼酸盐在摩擦过程中一直存在并起润滑作用.无Ca(ReO₄)₂的 PETE 磨痕特征为清晰的犁沟,表面光滑,有个别的点状颗粒,能谱分析结果[图 5(b)]显示主要是镍基高温合金盘的基体成分(Ni、Ti、Mo 和 Al 等);但是在磨痕边缘观察到区别于未摩擦表面的深色斑痕,推测为润滑油的残存结焦物,见图 5(c)中 X 处.残碳严重影响润滑油的减摩效果已为研究证实^[9],与含有 Ca(ReO₄)₂的复配油比,X 处的污迹较明显,未完全挥发的结焦物在磨痕表面则会使摩擦系数升高.

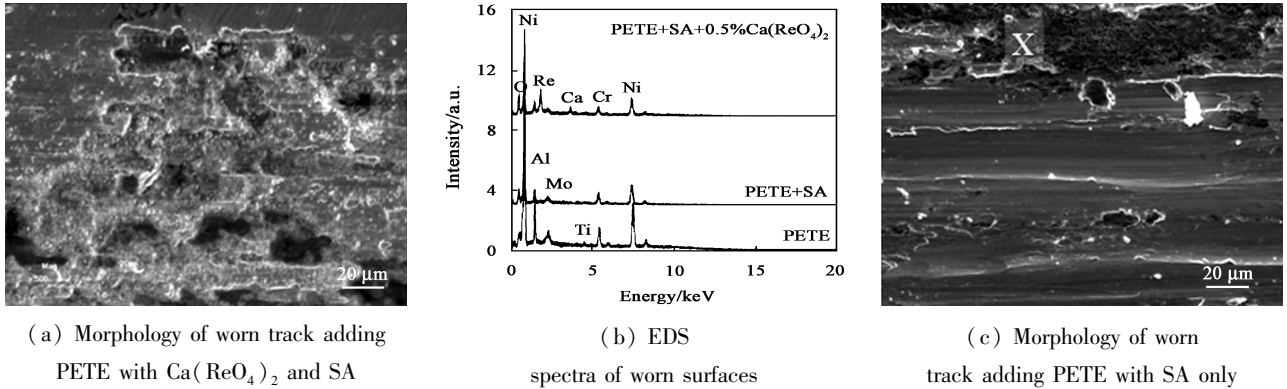


Fig. 5 SEM-EDS analysis result of worn surface after the 600 ℃ rubbing test
图 5 600 ℃试验后的磨痕表面 SEM-EDS 分析结果

解决 300~450 ℃温度区因润滑油分解和残碳造成的摩擦系数升高问题,是实现有油润滑向固体薄膜润滑平稳过渡的关键.本文中在 300~450 ℃温度范围的低摩擦系数现象,应视为Ca(ReO₄)₂本身独特的化学成分和结构的作用结果.高铼酸钙提供了含高价态 Re 氧化物,即 CaO·Re₂O₇ 双氧化物,可以给油氧化分解提供更为充足的氧,有利于减少摩擦过程中的残碳量,有关的机理研究将在后续工作中深入展开.

Ca(ReO₄)₂直到 778 ℃才发生相变、934 ℃熔化,在整个摩擦过程可以保持易滑移的晶体结构.图 6 是对 600 ℃摩擦试验的磨屑进行 XRD 分析的结果,证明添加在 PETE 中的Ca(ReO₄)₂虽然经历了高温摩擦过程,仍然保留了与粉末相同的单斜晶系结构. Ca(ReO₄)₂粉末的减摩作用可保持到 750 ℃,摩擦系数达到 0.22 左右(见图 4).因此,尽管本文中只测定了复配油品从室温到 600 ℃的摩擦系数,由上述结果仍可以推论该复配油品的减摩效果能保持到 750 ℃,在油润滑向固体薄膜润滑的混杂模式下可以实现宽温度减摩目的.

4 结论

a. 优选出 OP-10+SDS 表面活性剂体系,具有将Ca(ReO₄)₂均匀分散在 PETE 中超过 90 天的稳定效果,采用乳化脱水法制备出Ca(ReO₄)₂质量百分数为 0.2%~1.0%的 PETE 复配油品.

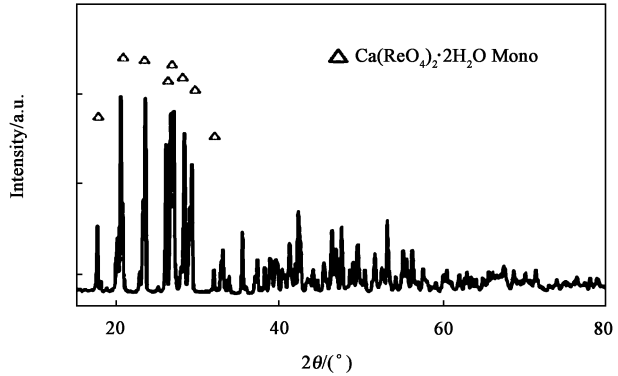


Fig. 6 XRD spectrum of the Debris from a 600 ℃ test adding PETE with Ca(ReO₄)₂ and SA

图 6 含 Ca(ReO₄)₂ 和 SA 的 PETE 油品在 600 ℃试验后磨屑的 XRD 谱图

b. 对 Si₃N₄ 陶瓷球与 GH128 高温合金盘摩擦副进行从室温到 600 ℃ 范围的摩擦试验结果表明,含 0.5% ~ 1.0% Ca(ReO₄)₂ 的 PETE 复配润滑油的摩擦系数为 0.15 ~ 0.25,具有从油过渡到固体薄膜混杂润滑模式下的宽温度范围减摩效果.

参考文献:

[1] W O Winer. Molybdenum disulfide as a lubricant: A review of the fundamental knowledge[J]. Wear,1967,10: 422 – 452.

[2] S Frank Murray, S J Calabrese. Low speed sliding behavior of metal – ceramic couples at temperatures up to 800℃ [J]. Lubrication Engineering,1993,49:387 – 397.

[3] S Gupta, D Filimonov, T Palanisamy, *et al.* Ta₂AlC and Cr₂AlC Ag – based composites – New solid lubricant materials for use over a wide temperature range against Ni – based super alloys and alumina[J] . Wear,2007,262:1 479 – 1489.

[4] Pingping Ye, Xiaoxia Jiang, Shu Li, *et al.* Preparation of NiMoO₂S₂ nanoparticle and investigation of its tribological behavior as additive in lubricating oils[J]. Wear,2002,253:

572 – 575.

[5] Liu L L, Li S, Liu Y. Anti – friction behaviors of several synthesized perrhenates[J]. Acta Metallurgica Sinica,2010,46: 233 – 238 (in Chinese) [刘林林,李曙,刘阳. 几种合成高铼酸盐的减摩行为[J]. 金属学报,2010,(46):233 – 238].

[6] Peterson M B, Calabrese S J, Stupp B. Lubrication with naturally occurring double oxide films[C]. Final Report, ONR Contract No. 0014 – 82 – c – 0247, 1982.

[7] Sutor P. Solid lubricants: Overview and recent developments lubricant for high temperatures [J]. MRS Bulletin, 1991, 16: 24 – 30.

[8] Liu L L, Li S, Liu Y. Preliminary study on the anti – friction behaviors of perrhenates of cobalt, calcium and copper at high temperature[J]. Tribology,2010,(30):554 – 560(in Chinese) [刘林林,李曙,刘阳. 钴、钙和铜的高铼酸盐的高温减摩行为初探[J]. 摩擦学学报,2010(30):554 – 60].

[9] Yan Z G. Lubricating materials and lubricating technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press,2000:31 (in Chinese) [颜志光. 润滑材料与润滑技术[M]. 北京:中国石化出版社,2000:31].