

油溶性 Cu 纳米微粒作为 15W/40 柴油机油 添加剂的摩擦学性能研究

马剑奇^{1,2}, 王晓波², 付兴国³, 刘维民², 崔若梅¹

(1. 西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730020;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

3. 中国石油 兰州润滑油研究开发中心, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 制备了油溶性铜纳米微粒, 用四球摩擦磨损试验机考察了其作为 CD 15W/40 柴油机油添加剂的摩擦学性能; 用扫描电子显微镜、X 射线能量色散谱仪和 X 射线光电子能谱仪分析了钢球磨损表面形貌、组成和化学状态. 结果表明: 油溶性铜纳米微粒作为添加剂能显著改善 CD 15W/40 柴油机油的摩擦学性能; 在载荷 196 N、试验时间 60 min 和载荷为 392 N、试验时间为 30 min, 最佳纳米铜含量条件下, 相应的钢球磨斑直径同基础油润滑下相比分别减小了 24% 和 42%; 当添加浓度达到 1% 时, CD 15W/40 柴油机油的 p_B 和 p_D 值分别提高了约 200 N 和 800 N. 这同其在摩擦副接触表面的沉积行为有关.

关键词: 油溶性铜纳米微粒; 润滑油添加剂; 摩擦学性能

中图分类号: O612; TH117.3

文章标识码: A

文章编号: 1004-0595(2004)02-0134-05

近年来, 针对纳米微粒润滑油添加剂摩擦学特性的研究受到了广泛关注^[1~9]. 业已发现, 多种纳米微粒作为添加剂均能有效地改善油品的减摩、抗磨和极压特性. 然而, 具有高表面活性和化学活性的纳米微粒在润滑油存储和使用过程中因易团聚而难以长期保持分散稳定性, 并可能因发生氧化而变质或失效. 因此, 提高纳米微粒在润滑油中的分散稳定性和化学稳定性是其作为润滑油添加剂而得以成功推广应用的关键. 与此相适应, 通过在无机纳米微粒表面引入有机小分子修饰层而提高纳米微粒分散稳定性和化学稳定性的研究取得了长足进展, 并有力地促进了纳米微粒润滑油添加剂的应用开发研究. 周静芳等^[2,3]发现, 有机化合物表面修饰的铜纳米颗粒在液体石蜡中具有良好的稳定性和分散性, 并能显著提高液体石蜡的摩擦学性能; 但关于铜纳米微粒作为工业成品油添加剂的摩擦学特性的研究报道很少. 本文作者采用有机小分子配体对铜纳米微粒进行表面修饰, 制备了具有代表性的油溶性铜纳米微粒, 并着重考察了其作为 CD 15W/40 柴油机油添加剂的摩擦学性能, 以期油溶性铜纳米微粒在润滑油工业中的应用

提供基础数据.

1 实验部分

1.1 样品制备与形貌表征

用文献^[2,3]方法制备油溶性铜纳米微粒. 图 1

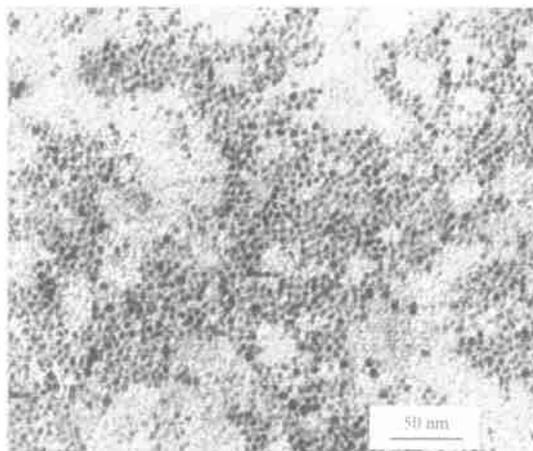


Fig 1 TEM image of oil-soluble copper nanoparticles

图 1 油溶性铜纳米微粒形貌的 TEM 照片

示出了所制备的油溶性铜纳米微粒的透射电子显微

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50235030).

收稿日期: 2003-08-06; 修回日期: 2003-10-11/ 联系人刘维民, e-mail: wmliu@sl.ac.cn.

作者简介: 马剑奇, 男, 1964 年生, 硕士研究生, 讲师, 目前主要从事油溶性纳米微粒的制备及性能研究.

镜(TEM)照片.可以看出,所制备的样品颗粒大小均匀、粒径分布窄、颗粒平均粒径为 57 nm,无团聚.分散性试验结果表明,所制备的铜纳米颗粒能非常稳定地分散于 CD 15W/40 柴油机油中,经放置 1 年后未见沉淀析出.

1.2 摩擦学性能测试及磨斑表面分析

采用济南试验机厂生产的 MRS-1J 型四球长时抗磨损试验机、按照 GB/T 3142-82 方法进行摩擦磨损试验.所用钢球为兰州轴承厂生产的 GCr15 轴承钢二级标准钢球,直径为 12.7 mm,硬度为 5961 HRC.采用兰州炼化化工集团公司所生产的飞天牌 CD 15W/40 柴油机油(简称 CD)作为基础油.将所制备的油溶性铜纳米微粒以不同质量分数加入基础油中,充分溶解后制得待测油样.摩擦磨损试验条件为:室温,转速 1 450 r/min,载荷分别为 196 N 和 392 N,试验时间分别为 60 min 和 30 min.试验过程中记录摩擦扭矩并由此计算摩擦系数 μ ,试验结束后用精度为 0.

01 mm 的光学显微镜测定 3 个下试球的磨斑直径(WSD),取其平均值作为磨斑直径最终测定值.采用 MMW-1 型四球摩擦磨损试验机,按照 GB/T 12583-90 方法测定油样的最大无卡咬负荷 p_B 值以及烧结负荷 p_D 值.

摩擦磨损试验结束后,用石油醚超声清洗试球,然后用 PHF5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析上试球磨痕表面主要元素的化学状态;选用 MgK 激发源,通过能量 29.35 eV,以污染碳的 C_{1s} 结合能 284.60 eV 作为内标,电子结合能测量精度为 ± 0.30 eV.用 JEM-1200EX 型扫描电子显微镜(SEM)观察下试球磨痕形貌并分析其元素面分布.

2 结果与讨论

2.1 摩擦学性能

表 1 给出了含不同质量分数油溶性 Cu 纳米微粒添加剂的 CD 油样的摩擦学性能.可以看出,当载荷

表 1 CD 油的摩擦学性能与油溶性 Cu 纳米微粒添加剂含量的关系

Table 1 The tribological behavior of the CD oil doped with the additive of various concentrations

Additive concentration w/ %	Tribological					
	WSD/ mm		Friction coefficient μ		p_B / N	p_D / N
	196 N, 60 min	392 N, 30 min	196 N, 60 min	392 N, 30 min		
0.00	0.37	0.69	0.08	0.10	760	2800
0.01	0.33	0.63	0.08	0.10	760	2800
0.05	0.31	0.61	0.08	0.09	780	3000
0.25	0.28	0.59	0.08	0.09	820	3000
0.50	0.31	0.40	0.08	0.08	880	3200
1.00	0.33	0.38	0.08	0.08	940	3600
2.00	0.33	0.38	0.07	0.08	960	3800

为 196 N、试验时间 60 min 时,在所试验的浓度范围内,油溶性 Cu 纳米微粒能显著改善基础油的抗磨性能,含 0.25% 添加剂的油样的抗磨性能最佳,相应的钢球磨斑直径同基础油润滑下相比减小了 24%.随着添加剂浓度的增大,相应的钢球表面磨斑直径有所增大,但仍比基础油润滑下的小得多;在本文测试浓度范围内,添加剂对摩擦系数的影响很小.

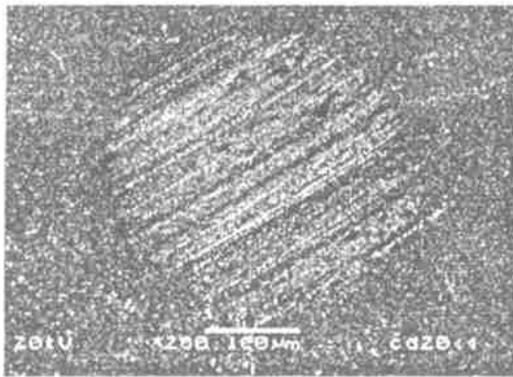
在载荷为 392 N、试验时间为 30 min 时,当添加浓度(小于 0.25%)比较低时,油溶性 Cu 纳米微粒在 CD 油中的抗磨作用不够明显;而当添加浓度达到 0.50% 时,油溶性 Cu 纳米微粒在 CD 油中表现出良好的抗磨作用,相应的钢球磨斑直径同基础油润滑下相比减小了 42%,摩擦系数亦有所降低;此时进一步增大添加剂浓度对摩擦系数几乎无影响,而钢球磨斑直径有所减小.

表 1 还分别给出了含不同质量分数油溶性铜纳米微粒添加剂的 CD 油的最大无卡咬负荷和烧结负荷.可见,当添加浓度(低于 0.05%)较低时,纳米铜添加剂对 CD 油的 p_B 和 p_D 值影响不大;当添加浓度达到 0.50% 时,纳米铜添加剂可以在一定程度上提高 CD 油的 p_B 和 p_D 值;当添加浓度达到 1.00% 时,CD 油的 p_B 和 p_D 值分别提高了约 200 N 和 800 N.

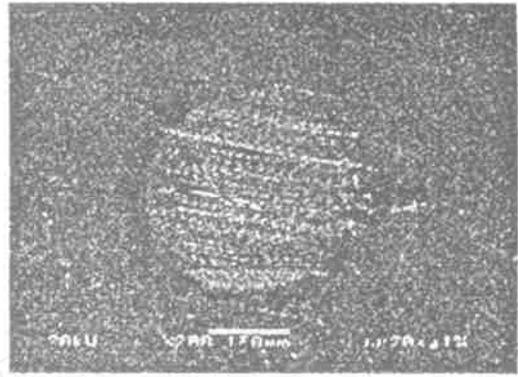
从以上试验结果可知,我们所制备的油溶性纳米铜微粒作为添加剂在适当条件下能够显著提高 CD 15W/30 柴油机油的抗磨和极压特性;考虑到 CD 成品油的摩擦学性能较好,少量纳米铜添加剂对其摩擦学性能的显著改善有着重要的应用价值.

2.2 磨斑表面分析

为了进一步了解油溶性纳米铜在 CD 油中的摩擦学作用机理,我们对钢球磨斑表面进行了 SEM 和



(a) Lubricated with CD



(b) Lubricated with CD+1% nano Cu

Fig 2 SEM morphologies of the worn steel surfaces lubricated with CD and CD+1% nano Cu

图 2 钢球磨斑表面形貌 SEM 照片

XPS 分析. 图 2 示出了经 196 N 载荷下 60 min 摩擦磨损试验后钢球磨斑表面形貌 SEM 照片. 可以看出: 在纯 CD 基础油润滑下钢球表面磨斑尺寸较大, 呈现明显的沟槽和划痕[见图 2(a)]; 在含 1.00% 纳米铜添加剂的 CD 油润滑下, 钢球表面磨斑尺寸显著减小, 表面擦伤迹象轻微[见图 2(b)], 这与其良好的抗磨效果相一致. 表 2 和表 3 分别列出了 2 种油样润

产物. 在含纳米铜添加剂的 CD 油样润滑下, 钢球磨斑表面 Fe 和 Cr 的含量有所降低, 而 S 和 P 含量明显增大, 同时存在分布较均匀的 Cu (见图 3). Cu_{2p} 的

表 2 磨斑表面元素组成 EDS 测定结果

Table 2 Elements and relative atomic concentration on the wear scar

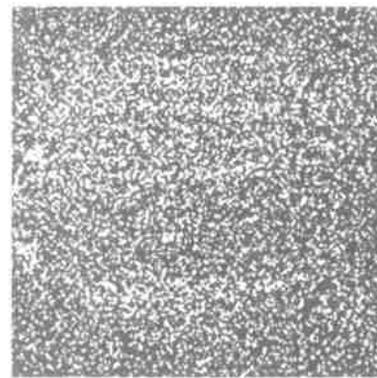
Element	Atomic concentration/ %	
	CD	CD + 1 % nano-Cu
Fe	95.41	85.77
Cr	1.50	1.31
S	2.14	5.94
P	0.95	4.49
Cu	0.00	2.50

表 3 磨斑表面元素化学状态 XPS 分析结果

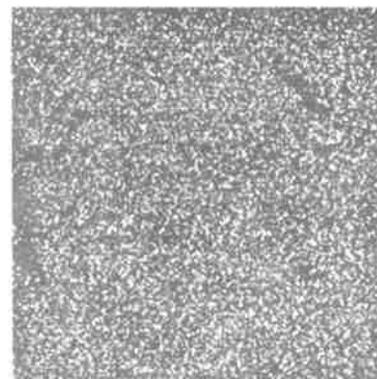
Table 3 Binding energies of the elements on the wear scar

Element	Binding energy/ eV	
	CD	CD + 1 % nano-Cu
Fe_{2p}	710.2	710.2
O_{1s}	532.5	532.5
S_{2p}	161.6	161.6
P_{2p}	133.2	132.2
Cu_{2p}	-	932.7

滑下钢球磨斑表面的 EDS 和 XPS 分析结果. 可以看出, 在纯 CD 油润滑下, 钢球磨斑表面存在 Fe、Cr、S 及 P 等元素, 其中 Fe 和 Cr 为钢球本身所含元素; 而 S 和 P 归属于摩擦过程中 CD 油所含的各种添加剂同钢发生摩擦化学反应形成的含 S 或 P 的摩擦化学



(a) Cu



(b) Fe

Fig 3 Elemental distributions of Cu and Fe on worn steel surface lubricated with CD+1% nano Cu

图 3 含 1.00% 纳米 Cu 添加剂的 CD 油润滑下钢球磨斑表面 Cu 和 Fe 元素面分布 SEM 照片

结合能为 932.7 eV, 分别对应于 0 价或 +1 价 Cu; 由于 +1 价的 Cu 不稳定, 难以在空气中长期稳定存在, 因此可以推测钢球磨斑表面沉积的 Cu 主要以单质

形式存在.

根据上述 CD 油及含纳米铜添加剂的 CD 油润滑下钢球磨斑表面的 SEM、EDS 及 XPS 分析结果可以初步推测,油溶性纳米铜添加剂对 CD 油摩擦学性能的改善作用同摩擦过程中 Cu 在钢球磨损表面的沉积密切相关. 我们所制备的有机物表面修饰纳米铜在通常条件下可长期稳定分散于润滑油中,但其在摩擦过程中的压应力和剪应力作用下会产生修饰剂脱附、高活性纳米铜簇在钢磨损表面的沉积、渗透等一系列物理化学作用,从而形成边界润滑膜,有效地减轻磨损和提高润滑油的承载能力. 鉴于原位摩擦磨损测试方法和设备的限制,对纳米微粒添加剂的摩擦学作用机理的研究尚待深入.

3 结论

a. 油溶性纳米铜微粒作为润滑油添加剂能显著提高 CD 15W/40 柴油机油的摩擦学性能. 在载荷为 196 N、试验时间为 60 min 和载荷为 392 N、试验时间为 30 min,最佳纳米铜含量条件下,相应的钢球磨斑直径同基础油润滑下相比分别减小了 24% 和 42%;当纳米铜添加量达到 1.00% 时,CD 油的 p_B 和 p_D 值分别提高了约 200 N 和 800 N,其可望作为纳米润滑油添加剂在工业润滑油中得到应用.

b. 油溶性纳米铜添加剂对 CD 油摩擦学性能的改善作用同摩擦过程中 Cu 在钢球磨损表面的沉积密切相关.

参考文献:

[1] Gao YJ(高永建), Zhang ZJ(张治军), Xue QJ(薛群基), *et al.*. Study on the friction and wear properties of GCr15 steel under lubrication of water containing oleic acid-modified TiO₂ nanoparti-

cle(油酸修饰 TiO₂ 纳米微粒水溶液润滑下 GCr15 钢摩擦磨损性能研究) [J]. Tribology(摩擦学学报), 2000, 20 (1): 22-25.

- [2] Zhou J F(周静芳), Zhang ZJ(张治军), Wang XB(王晓波), *et al.*. Investigation of the tribological behavior of oil-soluble Cu nanoparticles as additive in liquid paraffin(油溶性纳米微粒作为液体石蜡添加剂的摩擦学性能研究) [J]. Tribology(摩擦学学报), 2000, 20 (2): 123-126.
- [3] Zhou J F(周静芳). Characterization and tribological behavior of surface-modified nanoparticles(表面修饰纳米颗粒的制备表征与摩擦学行为研究) [D]. Lanzhou(兰州): Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences(中国科学院兰州化学物理研究所), 2000.
- [4] Hu Z S(胡泽善), Wang L G(王立光), Huang J(黄今), *et al.*. Preparation and tribological properties of nanometer copper borate as lubricating oil additive in liquid paraffin(纳米硼酸铜颗粒的制备及其用作润滑油添加剂的摩擦学性能) [J]. Tribology(摩擦学学报), 2000, 20 (4): 292-295.
- [5] Zhao YB(赵彦保), Zhou J F(周静芳), Zhang ZJ(张治军), *et al.*. Effect of oleate/PS/TiO₂ composite nanospheres as additive on the antiwear and extreme pressure properties of liquid paraffin(油酸/PS/TiO₂ 复合纳米微粒球对液体石蜡抗摩擦性能的影响研究) [J]. Tribology(摩擦学学报), 2001, 21 (1): 73-75.
- [6] Zhang Z F(张泽抚), Liu W M(刘维民), Xue Q J(薛群基). Tribological properties of LaF₃ nanocluster modified with compound containing nitrogen(含氮有机化合物修饰的纳米三氟化镧的摩擦学性能研究) [J]. Tribology(摩擦学学报), 2000, 20 (3): 217-219.
- [7] Zhang ZJ, Zhang J, Xue Q J. Synthesis and characterization of a molybdenum disulfide nanocluster[J]. Physical Chemistry, 1994, 98: 12 973-12 977.
- [8] Zhang ZJ, Xue Q J, Zhang J. Synthesis, structure and lubricating properties of dialkyldithiophosphate-modified Mo-S compounds nanocluster[J]. Wear, 1997, 209: 8-12.
- [9] Xue Q J, Liu W M, Zhang ZJ. Friction and wear properties of a surface-modified TiO₂ nanoparticle as an additive in liquid paraffin [J]. Wear, 1997, 213: 29-32.

Investigation of the Tribological Properties of Oil-Soluble Cu Nanoparticles as Additive in CD 15W/40 Diesel Engine Oil

MA Jian-qi^{1,2}, WANG Xiao-bo², FU Xing-guo³, LIU Wei-min², CUI Ruo-mei¹

(1. School of Chemistry and Chemical Technology, Northwest Normal University, Lanzhou 730020, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

3. Lanzhou Development Centre of Lubricating Oil, PetroChina, Lanzhou 730000, China)

Abstract : Oil-soluble Cu nanoparticles were synthesized by redox method. The effect of the synthetic oil-soluble Cu nanoparticles as an additive on the tribological behavior of commercial diesel engine oil CD 15W/40 was investigated. Thus the tribological behaviors of the CD 15W/40 oil containing various mass fractions of nano-Cu additive were examined on a four-ball machine. The morphology of the nano-Cu was observed by means of transmittance electron microscopy, the worn steel surface morphology and typical elemental distributions thereon were analyzed by means of scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry. The chemical state of the Cu on the worn steel surface was examined on an X-ray photoelectron spectroscope. As the results, Cu nanoparticle as additive contributed to significantly increasing the antiwear ability and load-carrying capacity of the CD 15W/40 oil. This was attributed to the transfer and deposition of the nano-Cu on the worn steel surface.

Key words : oil-soluble Cu nanoparticle; lubricating additive; tribological behavior

Author : LIU Wei-min, male, born in 1962, Ph.D., Research Professor, e-mail: wmliu@ns.lzb.ac.cn