

DOI: 10.16078/j.tribology.2018.04.001

磷酸酯阴离子插层水滑石作为纳米 润滑添加剂的研究

巴召文^{1,2}, 韩云燕^{1,2}, 乔旦¹, 冯大鹏^{1*}, 黄国威^{3*}

(1. 中科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;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 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)

摘要: 利用尿素分解法制备了镍铝基水滑石(LDH)纳米材料, 然后采用离子交换法对其进行了磷酸酯插层修饰, 成功合成了二丁基磷酸酯阴离子插层水滑石(LDH-DBP)和二异辛基磷酸酯阴离子插层水滑石(LDH-OBP)纳米材料. 通过傅立叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、热重和透射电子显微镜对所制备纳米材料的化学组成、晶体结构及颗粒形貌进行了分析表征. 采用SRV-IV摩擦试验机研究其作为PAO-4的润滑添加剂的摩擦学性能, 试验结果表明: 磷酸酯阴离子插层修饰的水滑石纳米添加剂可显著提高PAO-4在高载荷(200 N)条件下的摩擦学性能, 其减摩抗磨机理可归于水滑石纳米材料的片状吸附和磷酸酯摩擦化学反应的协同作用.

关键词: 水滑石; 磷酸酯插层; 纳米材料; 添加剂

中图分类号: TH117.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2018)04-0373-10

Phosphate Interlayered LDH as Nanolubricant Additive

BA Zhaowen^{1,2}, HAN Yunyan^{1,2}, QIAO Dan¹, FENG Dapeng^{1*}, HUANG Guowei^{3*}

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

Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,

Lanzhou University of Technology, Gansu Lanzhou 730050, China)

Abstract: Ni-Al layered double hydroxide (LDH) was synthesized by urea pyrolysis method. The dibutyl phosphate anion interlayered LDH (LDH-DBP) and diisooctyl phosphate anion interlayered LDH (LDH-OBP) were prepared by the phosphate interlayered modification with the anion-exchange method. Their chemical composition, crystal structure and morphology were detected by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry analysis and transmission electron microscopy. Furthermore, the tribological properties of PAO-4 using LDH, LDH-OBP and LDH-DBP as additives were characterized on the SRV-IV tribometer. The experiment results indicate that the modified additives performed excellent tribological properties under high load (200 N). The lubrication mechanism was ascribed to the synergy between the flake adsorption of LDH and the tribochemical reaction of phosphate with metal substrates.

Key words: layered double hydroxide; phosphate interlayered; nanomaterial; additives

Received 16 January 2017, revised 29 March 2018, accepted 12 April 2018, available online 28 July 2018.

*Corresponding author. E-mail: dpfeng@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968075; E-mail: huang_guow@163.com, Tel: +86-931-2976688.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51705506) and the Tribology Science Fund of State Key Laboratory of Solid Lubrication (LSL-1708).

国家自然科学基金项目(51705506)和固体润滑国家重点实验室开放课题(LSL-1708)资助. <http://www.cnki.net>

现代工业及交通运输业的迅速发展对能源需求量逐渐增加,大量的非再生能源(如石油、煤炭等)被消耗,并且消耗能量的很大一部分被用来克服机械系统运转过程中产生的摩擦阻力。同时,大量化石燃料燃烧所产生的大量温室气体十分不利于生态环境的稳定发展。因此,有效地控制或减少机械设备的摩擦阻力,对于未来可持续发展非常重要。减少摩擦最主要的形式之一就是正确合理的使用润滑剂。其中,润滑油作为润滑剂的一种在机械设备中最常使用,其主要通过防止摩擦副间的直接接触或形成低剪切、高耐久性摩擦表面的边界润滑膜来降低摩擦^[1-3]。

另外,从机械运动部件的实际使用工况可知,碳氢润滑油仍是该领域使用的主流。例如,曲轴箱油、发动机油的基础油主要由矿物油和不同黏度的聚 α -烯烃组成。矿物基础油由原油提炼而成,化学成分包括高沸点、高分子量烃类和非烃类混合物。聚 α -烯烃(PAO)具有综合性能优良、原料来源丰富、生产工艺简单、价格相对便宜等优点。但是,随着机械工业和现代设备使役环境更加苛刻,单一的基础油(如PAO)已不能满足复杂工况对润滑性能的要求,需要通过添加剂以弥补基础油性能的不足,同时润滑油的摩擦学性能在很大程度上取决于添加剂的种类和性能。纳米润滑添加剂作为润滑剂添加剂中的一种,因具有优异的理化性能而得到人们广泛关注。纳米润滑油添加剂因具有较高的比表面积和扩散性更易进入摩擦区域,在机械剪切力和摩擦化学反应作用下可对磨损表面起到原位修复作用。因此,从摩擦学性能和环保理念的要求出发,研究纳米颗粒作为润滑油添加剂是摩擦学领域的重要发展方向。

水滑石又称层状金属氢氧化物(layered double hydroxide简称LDH),是一种具有特殊性质的阴离子层状材料,其结构为 $[M_x^{3+}M_{1-x}^{2+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (其中 M^{3+} 主要指 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等3价金属离子, M^{2+} 主要为 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等2价金属离子, A^n 为插层的阴离子如 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等无机阴离子)^[4-6]。水滑石的制备方法主要包括共沉淀法、离子交换法、水热法、焙烧还原法等,离子交换法因具工艺简单、制备效率较高等优点而被广泛采用,其主要是用体积较大的有机阴离子将水滑石板层结构撑开,再用目标阴离子进行交换。水滑石的结构和成分可以调控,所以在催化和吸附等方面具有广泛的应用^[7-8]。另外,水滑石具有与二硫化钼、石墨烯相似的层状结构,活性较高,故水滑石也表现出与二硫化钼、石墨烯相似的减摩抗磨性质。2012年,

Bai等^[9-12]制备了纳米CoAl基水滑石并且首次将其作为抗磨添加剂加入到基础油中,发现其表现出了良好的减摩抗磨性能,由此水滑石作为纳米润滑添加剂的研究拉开了帷幕。然而,水滑石的表面因羟基官能团显极性,使其在基础油中的分散稳定性较差,因此,需对其结构进行改性以满足实际工况需要。

水滑石的改性试剂较多,但传统的改性剂很难实现分散稳定性和润滑性能的有效统一。而磷酸酯作为一种性能优异的极压润滑剂,具有以下优点:(1)优异的极压抗磨性能,稳定性较好,在较高温度下仍有良好的润滑性能;(2)具有良好的配伍性,能与多种类型添加剂复配使用^[13-14]。因此,利用离子交换法将有机磷酸酯阴离子插层到水滑石,首先可以增加水滑石层间距,由层状材料石墨烯、二硫化钼可知层间距的增大对润滑有利^[15-16];其次,可以提高水滑石材料在基础油中的分散稳定性。另外,磷酸酯阴离子插层水滑石作为纳米润滑添加剂还鲜有报道。

因此,本文中采用尿素分解法和离子交换法制备二丁基磷酸酯阴离子插层水滑石(LDH-DBP)和二异辛基磷酸酯阴离子插层水滑石(LDH-OBP),并对其化学组成、晶体结构及表面形貌进行研究。然后,将其作为基础油PAO-4的润滑添加剂,利用SRV-IV微动摩擦试验机对混合油样的摩擦学性能进行测试,同时与商业化的二硫化钼和二正丁基磷酸酯作基础油添加剂进行摩擦性能对比研究,最后研究纳米水滑石材料的润滑机制。

1 试验部分

1.1 材料

硝酸镍、硝酸铝、尿素、氢氧化钠等购买于国药公司。二异辛基磷酸酯,二正丁基磷酸酯购买于阿拉丁试剂公司,为分析纯。试验用水为去二氧化碳的去离子水,基础油PAO-4购买于美孚公司。

1.2 水滑石的制备

水滑石的制备方法为尿素分解法^[7],试验过程如下:按照1:1.5摩尔比配制硝酸铝和硝酸镍的混合溶液120 ml于250 ml三口圆底烧瓶中,加入30 g尿素,在96 °C恒温磁力搅拌,在 N_2 保护下加热48 h,得到绿色分散液。趁热抽滤,分别用水和乙醇洗涤5次,80 °C下真空干燥12 h,得到绿色的水滑石粉末(LDH)。

1.3 二丁基磷酸酯阴离子插层水滑石(LDH-DBP)和二异辛基磷酸酯阴离子插层水滑石(LDH-OBP)的制备

将得到的水滑石样品分散在除 CO_2 的去离子水

中,然后按照水滑石:二正丁基磷酸酯钠盐1:3的摩尔比加入二正丁基磷酸酯钠盐,制备方法参见文献[17],常温搅拌24 h,将产物经过抽滤、洗涤和干燥后,即得到二正丁基磷酸酯阴离子插层水滑石(LDH-DBP);按照相同的方法制备二异辛基磷酸酯阴离子插层水滑石(LDH-OBP)。

1.4 材料表征

采用德国Bruker公司, D8Discover25型X射线粉末衍射仪对样品的化学组成和晶体结构进行分析,其Cu K α 1射线波长 $\lambda=0.5418\text{ nm}$,扫描步长为 0.02° 。用ThermoFisher Scientific公司, Nicolet iS10型Fourier变换红外光谱仪测试样品红外光谱,范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。透射电子显微镜(FT-20)对所制备粉体材料的晶体结构和颗粒形貌进行分析表征和观察。使用TGA-DSC同步热分析仪(STA 449 C)进行TGA分析。分析条件:在空气气氛下,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,由室温程序升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.5 纳米添加剂在基础油中的分散稳定性研究

为研究磷酸酯阴离子插层的水滑石纳米材料在PAO-4基础油中的分散稳定性,分别将LDH, LDH-DBP和LDH-OBP粉体分散至基础油中,制备1%分散液并超声处理0.5 h,然后静置3 d,对混合体系的分散稳定性进行观察分析。

1.6 摩擦磨损试验

利用球-盘接触式Optimol SRV-IV型摩擦磨损试验机对改性与未改性的LDH粉体材料进行摩擦学性能考察,对偶球为直径10 mm的GCr15钢球。下试样为($\Phi 24\text{ mm}\times 7.9\text{ mm}$)GCr15钢盘。在摩擦试验前,将所用上试球和下试盘在石油醚中超声清洗3次,然后将0.2 ml润滑剂滴加在球-盘接触区域并开始试验。摩擦试验条件为温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,大气湿度为 $30\%\sim 40\%$ 。试验结束后,清洗下试盘,用microXAM-3D非接触式表面形貌轮廓

扫描仪对磨斑的体积和形貌进行测定。为了研究润滑机理,采用JSM-5600LV型扫描电子显微镜SEM-EDS观察磨斑表面形貌及元素分布情况,利用PHI-5702型多功能X射线光电子能谱(XPS)对表面的元素化学状态进行研究,选用Al-K α 为激发源,其通过能量为 29.35 eV ,结合能测量精度为 $\pm 0.3\text{ eV}$,以污染碳中的C1s结合能 284.80 eV 作为内标。

1.7 磨损率的计算

磨损率指的是单位时间单位载荷下材料的磨损量,具体计算公式如下:

$$I = \frac{dV}{dt \times dF}$$

其中: V —磨损体积, t —时间, F —加载载荷。磨损体积利用表面三维轮廓仪测得, t 和 F 为试验测试前设定的参数。在变载条件下进行摩擦试验后,给出了每个油样的磨损率,以方便进行数据的对比。

2 结果与讨论

2.1 材料的物理性质与结构表征

2.1.1 水滑石纳米材料的物理性质

图1(a)所示为LDH-DBP、LDH-OBP和LDH粉体的红外光谱图。三种材料在 3400 cm^{-1} 都存在O-H的伸缩振动峰,其可归于氢氧根离子及插层中结晶水。在LDH的红外谱图中 1380 cm^{-1} 处的峰可归属于碳酸根离子的峰^[5]。对于两种磷酸酯阴离子插层的水滑石在 1080 cm^{-1} 处可找到归属于P-O的伸缩振动峰,在 1250 cm^{-1} 处的峰归属于P=O的振动峰。以上结果表明通过离子交换法已成功将磷酸酯盐插层到水滑石中。另外,从LDH-DBP和LDH-OBP的红外光谱图中可以看出,在 1380 cm^{-1} 处 CO_3^{2-} 的伸缩振动峰强度明显减弱,但并未消失,表明LDH层间的 CO_3^{2-} 部分被磷酸酯阴离子所取代,但并未被完全取代。

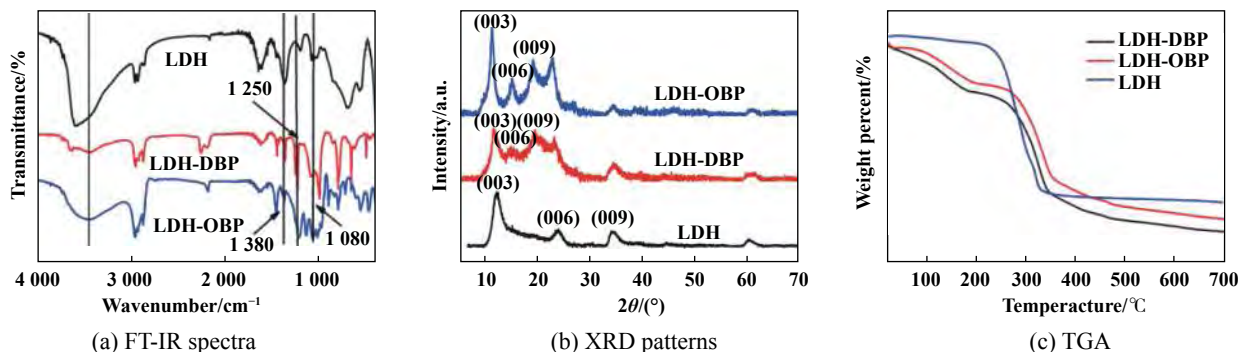


图1 LDH、LDH-DBP和LDH-OBP的傅里叶红外谱图, XRD谱图和热重曲线图

图1(b)所示为LDH-DBP、LDH-OBP和LDH的XRD测试结果.可以看出,LDH中 11.3° 、 23.2° 、 34.5° 的峰对应的晶格分别是(003)、(006)、(009)^[18].然而LDH-DBP与LDH相比,(003)、(006)、(009)的峰有向低角度移动的趋势,分别为 10.6° 、 15.0° 、 19.7° .原因是由于磷酸酯阴离子的插入使其层间距增大,同时也再次证明磷酸酯阴离子的成功插入^[19],LDH-OBP也有相似的规律出现.另外,进一步观察LDH-DBP和LDH-OBP的XRD谱图可以发现,在 22.9° 和 34.3° 处附近二者仍有吸收峰存在,通过与LDH的XRD谱图对比可知,这两处峰的存在是由于LDH-DBP和LDH-OBP纳米添加剂的结构中存在着磷酸酯阴离子未插层的晶体结构.

图1(c)显示的是LDH、LDH-DBP和LDH-OBP的热重曲线图.LDH受热释放出结晶水,失水率约为15%; 300°C 之后LDH中的羟基及碳酸根分别以水和碳氧化物的形式释放出来,最终的失重率为35%.LDH-OBP的失重包括三个阶段,首先是层间结晶水的释放,然后随着温度的升高,层板羟基缩水,磷酸酯阴离子开始分解,最终导致失重率达40%.从热重曲线图可以看出LDH-DBP具有与LDH-OBP相似的失重规律,其失重率约为43%,即LDH-DBP的失重率略高于LDH-OBP.

究其原因,我们对LDH-DBP和LDH-OBP中各元素的原子含量百分比进行EDS分析,从表1的对比结

果可以看出,LDH-DBP中磷元素的原子分数是LDH-OBP中磷元素的2.24倍,即LDH-DBP与LDH-OBP相比有更多的磷酸酯阴离子插层其中,故而在加热分解的过程中LDH-DBP具有更高的失重率.

表1 LDH, LDH-DBP和LDH-OBP中各元素的原子百分数

Sample	Atomic fraction/%				
	C	O	Ni	Al	P
LDH	13.78	61.24	17.28	7.32	0.03
LDH-DBP	46.61	39.99	3.43	4.92	3.65
LDH-OBP	40.61	40.80	11.20	4.65	1.63

2.2.2 水滑石纳米材料的结构表征

图2所示是水滑石材料的TEM和HRTEM的结构形貌图,可以看出LDH、LDH-DBP和LDH-OBP有相似的形貌结构,均表现出纳米片状结构,聚集成花状形貌.从HRTEM图可以看出,未修饰的水滑石材料层间距为 0.7 nm 左右,而磷酸酯阴离子插层的水滑石材料(LDH-DBP和LDH-OBP)的层间距增大至 $1.3\sim 1.7\text{ nm}$ 左右,这与XRD所测的结果一致,证明了磷酸酯阴离子的插层修饰能够使水滑石的层间距增大.

2.2 水滑石材料在PAO-4中的分散稳定性研究

为了研究磷酸酯阴离子插层的水滑石材料在

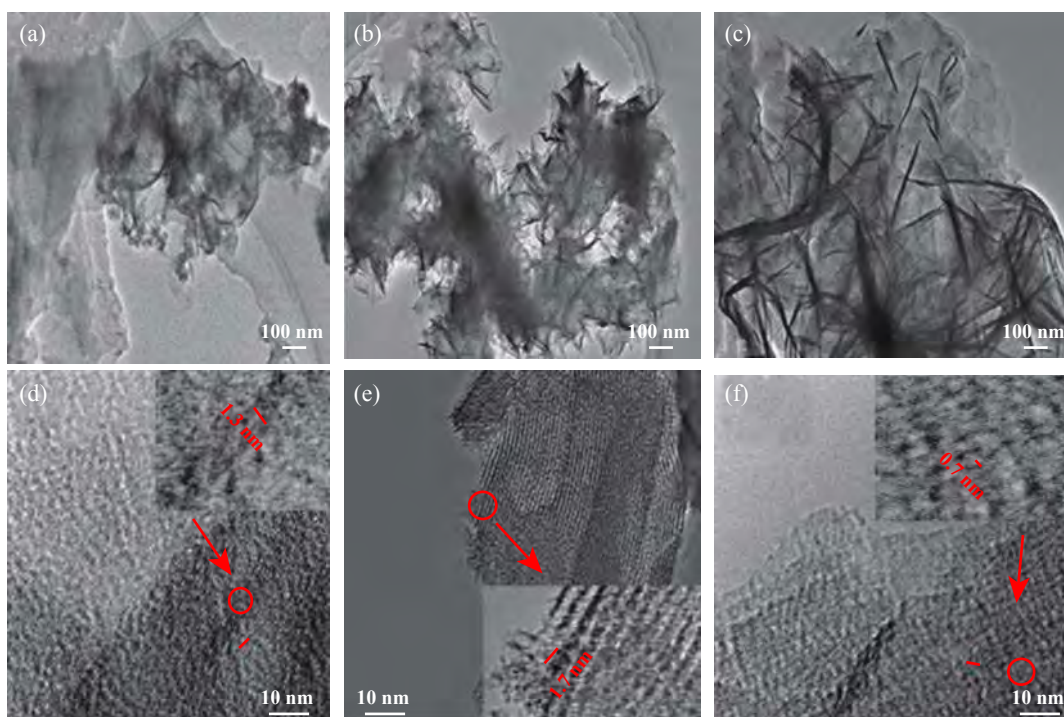


图2 LDH-DBP、LDH-OBP和LDH的TEM形貌照片(a, b, c)及其HRTEM照片(d, e, f)

PAO-4基础油中的分散稳定性, 我们将LDH、LDH-DBP和LDH-OBP粉体分别分散在基础油中并超声处理0.5 h, 然后静置3 d, 对混合体系的分散稳定性进行观察, 结果如图3所示. 可以看出, 经过3 d的静置以后, 添加了LDH的混合体系出现明显的沉降, 而有机阴离子插层的LDH纳米粉体与基础油的亲和性则较好, 其中LDH-DBP有轻微的沉降, 而LDH-OBP未发生沉降, 表明磷酸酯阴离子中的长烷基链结构对于改善LDH粉体在润滑油中的分散稳定性具有显著效果. 究其原因, 主要是因为添加剂分子结构中长烷基链与空间位阻的存在降低其极性, 根据相似相溶原理, 在非极性基础油PAO-4中更易分散, 故增加链长易于提高纳米水滑石材料在PAO-4中的分散性^[21].

2.3 摩擦学性能考察

2.3.1 添加剂浓度对基础油PAO-4的摩擦学性能影响

首先研究了添加剂浓度与摩擦学性能之间的相互关系, 试验结果如图4所示. 含质量分数0.5%和1% LDH-DBP的混合油样具有相似的摩擦系数, 添加质量分数增至2%时混合体系表现出最低的摩擦系数,

而添加质量分数0.2%的混合体系在运行到5 min左右时摩擦系数即突然上升, 持续了3 min左右后摩擦系数降至0.15, 恢复平稳状态. 原因可能是由于油样中添加剂的含量过少, 不能持续供应形成边界润滑膜, 导致边界润滑失效. 从图4(b)可以看出LDH-OBP添加剂具有与LDH-DBP相似的变化规律. 从图4(c)可以看出磨损体积与浓度的相互关系, 当添加浓度在0%~1.0%范围内时, 磨损体积随着添加量的增加有着很明显的降低; 当添加量高于1.0%时, 磨损体积随添加量的增加没有明显的变化, 由此可以认为最佳的添加量为1.0%. 另外, 从磨损体积的对比可以看出LDH-OBP纳米添加剂具有优于LDH-DBP的抗磨性能, 这主要归因于LDH-OBP具有更大的层间距.

2.3.2 不同添加剂之间的摩擦学性能对比

为了考察LDH、LDH-DBP和LDH-OBP与商业化的二硫化钼和二正丁基磷酸酯之间的润滑性能差异, 利用SRV-IV摩擦试验机开展了PAO-4与不同添加剂(1% LDH、1% LDH-DBP和1% LDH-OBP)的混合体系在室温高频、高载(25 Hz、200 N)条件下的长磨试验.

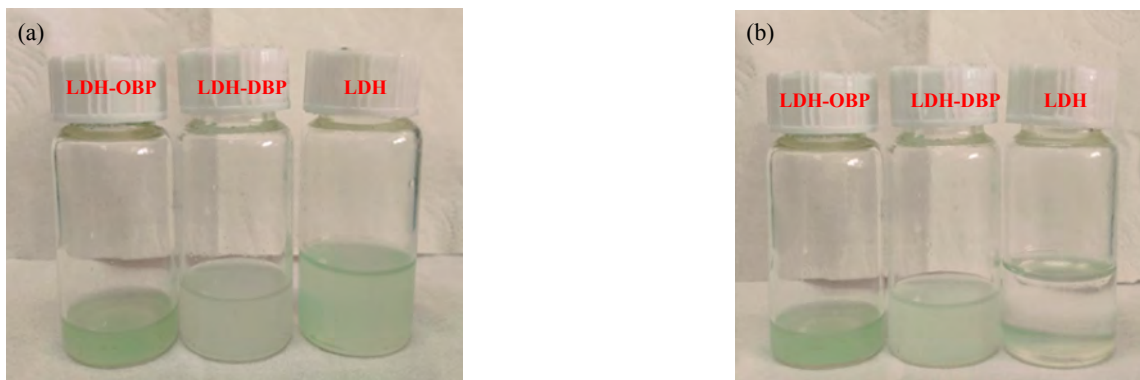


Fig. 3 Photographs of PAO-4 solutions with LDH, LDH-DBP and LDH-OBP by ultrasonic treatment (a) and 3 d after ultrasonic treatment (b)

图 3 添加了LDH、LDH-DBP和LDH-OBP的PAO-4超声处理(a)与静置3 d之后(b)的光学照片

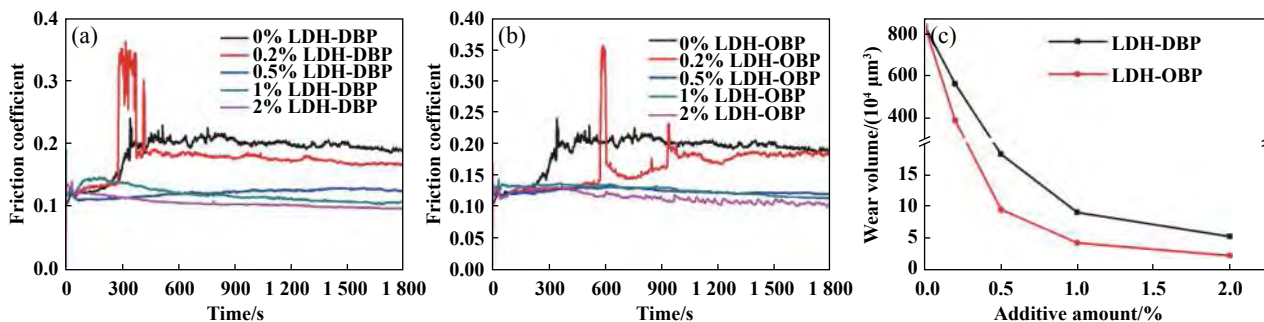


Fig. 4 Friction coefficient and wear volumes of the discs of the PAO-4 plus 0%, 0.5%, 1% and 2%LDH-DBP (a) and LDH-OBP (b) under a load of 200 N

图 4 添加0、0.2%、0.5%、1%及2%LDH-DBP(a)和LDH-OBP(b)的PAO-4在25 Hz、200 N的条件下摩擦系数随时间的变化曲线及磨损体积(c)的变化规律

如图5(a)所示, PAO-4在运行到6 min左右时摩擦系数升达到0.25左右, 之后的摩擦系数一直维持在0.22左右; 当PAO-4中添加了LDH后, 运行1 min后, 摩擦系数突增至0.5左右, 可能是由于LDH在基础油中的分散不稳定导致, 当运行至4 min后, 摩擦系数降低并一直保持0.16左右, 表明层状LDH材料起到了润滑减摩的作用. 不同的是添加了LDH-DBP的PAO-4展现出了优异的润滑效果, 在整个长磨过程中表现出低而稳定的摩擦系数(0.115), 同时LDH-OBP具有与LDH-DBP相似的摩擦学性能. 归其原因有二: 首先是由于磷酸酯阴离子的插入提高了水滑石之间的层间距, 层间距的增大, 使得水滑石层间的相互作用力减小, 从而更易发生层间滑移, 提高其摩擦学性能^[9-11]; 其次磷是摩擦活性元素, 插入的磷酸酯阴离子可与基底发生摩擦化学反应, 形成边界润滑膜从而进一步提高减摩性能^[14]. 图5(b)所示为不同润滑剂润滑下钢块的磨损体积, 通过对比磨损体积的大小可以更直观地看到, 相对于添

加了LDH的混合体系, LDH-DBP与LDH-OBP作为添加剂时其磨损体积降低了90%以上; 另外, 与二硫化钼和二正丁基磷酸酯添加剂相比, 发现LDH-DBP与LDH-OBP纳米水滑石添加剂无论从减摩还是抗磨的性能均优于商业化的二硫化钼, 二正丁基磷酸酯和纳米水滑石表现出相似的减摩性能, 但是抗磨性能并不如磷酸酯添加剂. 具体分析, 纳米水滑石添加剂中抗磨活性元素P的含量远小于磷酸酯中P元素的含量, 使其抗磨性能低于磷酸酯添加剂, 但是从环保的角度考虑, 纳米水滑石添加剂中的磷不会泄露至大气环境中, 对环境的污染较小, 能够实现节能环保. 以上试验结果表明LDH-DBP与LDH-OBP作为润滑油添加剂时起到了良好的减摩抗磨效果, 同时LDH-OBP纳米添加剂表现出优于LDH-DBP的抗磨性能.

2.3.3 纳米水滑石添加剂在变温条件下的摩擦学性能研究

图6(a~b)为不同润滑剂在变温条件下润滑时的摩

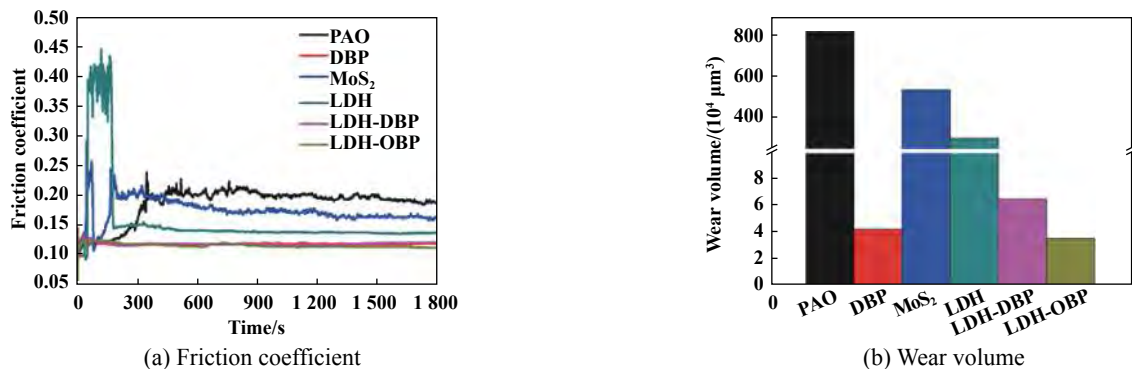


Fig. 5 Friction coefficient and wear volumes of the discs of PAO-4, and the base oil plus 1% DBP, MoS₂, LDH, LDH-DBP and LDH-OBP under a load of 200 N

图5 添加了1%的DBP、MoS₂、LDH、LDH-DBP和LDH-OBP的PAO-4及纯的PAO-4在25 Hz、200 N条件下的摩擦系数随时间的变化曲线和磨损体积对比柱状图

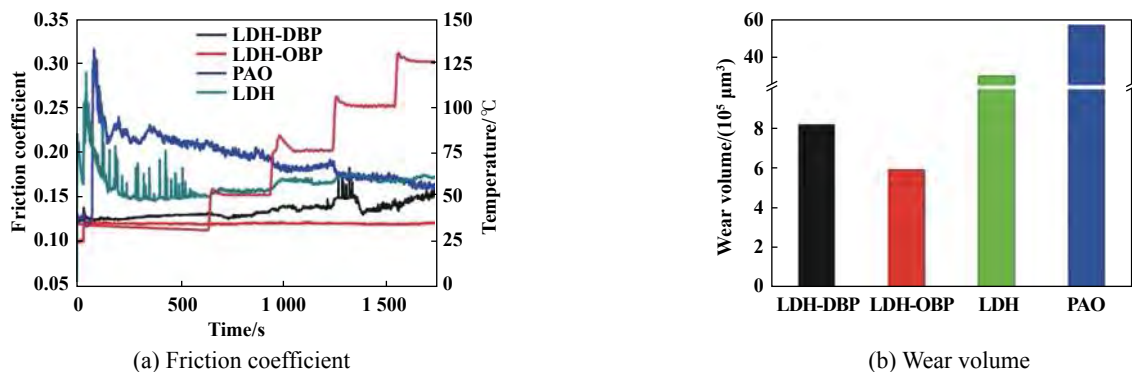


Fig. 6 Friction coefficient and wear volume of PAO-4, and the base oil plus 1% LDH, LDH-DBP and LDH-OBP at elevated temperatures

图6 添加了1%的LDH和LDH-DBP、LDH-OBP的PAO-4及纯的PAO-4在25 Hz条件下的随温度变化摩擦系数曲线和磨损体积

摩擦系数变化曲线及磨损率对比柱状图, 从图中可以看出随着温度上升, 含有LDH-DBP和LDH-OBP的油样摩擦系数曲线未发生较大的波动, 而且摩擦系数较低. 相反, PAO-4与添加了LDH的油样在润滑前期摩擦系数曲线具有较大的波动, 而且明显高于添加LDH-OBP和LDH-DBP油样的摩擦系数, 其磨损量的变化规律与变载试验条件的结果相似. 以上试验结果均表明LDH-DBP与LDH-OBP作为润滑油添加剂时表现出优异的减摩抗磨性能, 能够适应载荷、温度发生较大变化的工况.

2.3.4 纳米水滑石添加剂承载能力的研究

考察了在变载的条件下在试验结果如下图7所示: 从图7(a)可以看出, 随着载荷的增加, 添加LDH-OBP和LDH-DBP的油样的摩擦系数明显低于PAO-4与添加了LDH油样的摩擦系数. 加载至600 N时LDH-OBP和LDH-DBP油样出现了瞬间高摩擦现象, 但是与PAO和LDH油样相比, 其摩擦系数曲线较为平稳, 而且表现出1 400 N的高承载能力. 原因可能是由于插层阴离子在片层间起到支撑作用, 使其在摩擦过程中表现出较高的承载能力. 相反, PAO与添加了LDH的油样的摩擦系数曲线具有较大波动, 并且其承载能力也只有400 N和800 N. 从图7(b)可以看出, 4种润滑剂油样在变载条件下磨损率的大小规律与摩擦系数相一致, PAO>LDH>LDH-DBP>LDH-OBP, 即LDH-OBP表现出最优的抗磨性能.

2.4 润滑机制的研究

为了进一步研究水滑石纳米粉体润滑添加剂的摩擦机制, 利用SEM对添加1%LDH-DBP、1%LDH-OBP的混合体系和PAO-4润滑后所形成的磨斑进行表征. 研究发现, PAO-4的磨斑较深较宽, 有较大的磨损体积, 从磨斑的放大图中可以清楚地看到, 磨损表面

具有大片的剥落现象, 属于疲劳磨损和磨粒磨损, 同时也说明在摩擦过程中所形成的边界润滑油膜被破坏. 相对于纯的PAO-4、LDH-DBP和LDH-OBP润滑后的磨斑较浅较窄, 说明这二者的抗磨性能较好, 通过局部放大图可以清楚地看到犁沟的存在, 磨损方式主要是磨粒磨损, 同时有较小的磨损体积, 这与动态摩擦的数据相符.

为了进一步探究水滑石材料的摩擦机制, 对其磨斑表面进行XPS分析. 图8列出了LDH-DBP和LDH-OBP润滑后磨斑表面特征元素XPS能谱图, 从图中可以看出两者表现出相似的元素特征吸收. Fe2p在710~711 eV处的特征峰与O1s中的529.5~530.2 eV特征峰相互印证, 证实了在摩擦过程中有FeOOH、Fe₃O₄、Fe₂O₃等铁氧化物的产生, 在706 eV处的特征峰归属于铁的磷化物或磷酸盐. 对于摩擦活性元素P元素出现在133.6 eV处的特征峰, 可归属于无机磷酸盐, 说明了插层的磷酸酯阴离子在摩擦过程中转化成了磷酸盐^[22, 23]. 由以上分析结果可知在摩擦过程中, 钢的表面发生了摩擦化学反应生成了硬的无机磷酸盐及铁的氧化物润滑膜的使得试样摩擦磨损表面平整光滑, 可以有效降低金属磨损, 也就是说在摩擦过程交替存在这磨粒磨损和摩擦化学反应^[24-25].

通过EDS研究了磨斑表面特征元素的面分布, 如图9中所示磨斑表面有Ni, Al, P和O的均匀分布. 众所周知, 纳米的水滑石表面具有较高的活化能, 能在金属表面物理吸附, 使原本的水滑石之间的相互作用转化成为水滑石内部层与层之间的作用, 从而对摩擦的表面起到减摩抗磨的作用; 当磷酸酯阴离子插入水滑石后, 可以提高水滑石的层间距, 使层间的作用力减小, 从而使其更容易发生层间的滑移, 进一步起到减摩抗磨的效果^[12, 16, 26]. 另外, 从氧元素的面分布图可以

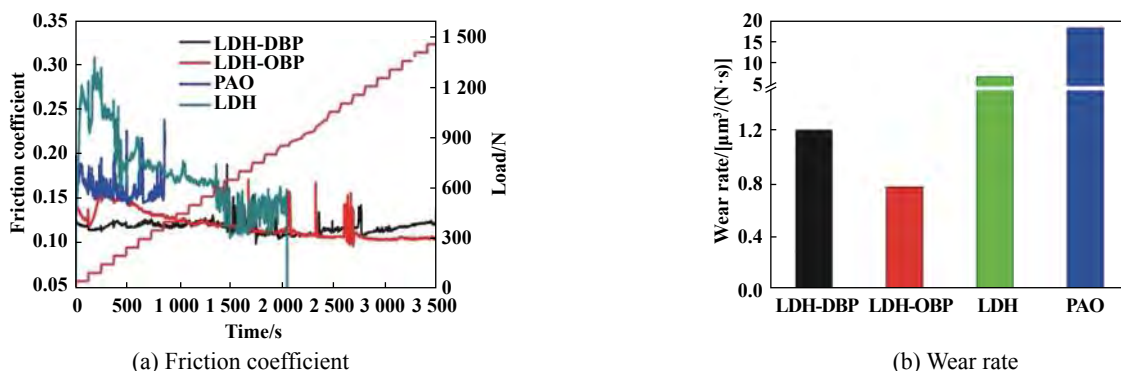


图 7 添加了1%的LDH和LDH-DBP、LDH-OBP的PAO-4及纯的PAO-4在25 Hz条件下的随载荷变化摩擦系数曲线和磨损率

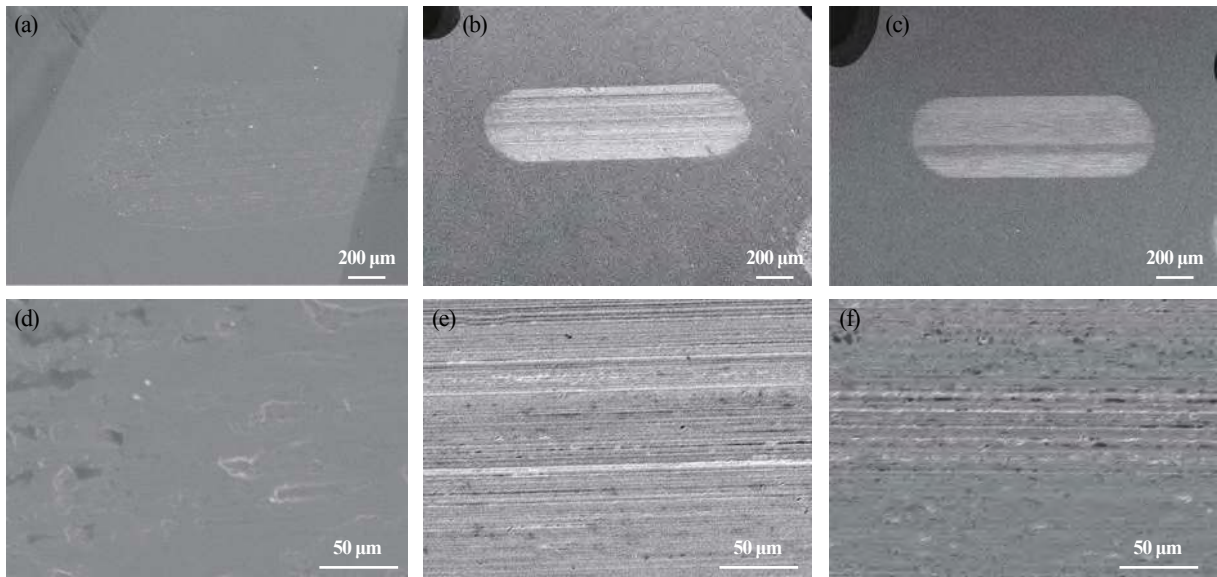


Fig. 8 SEM micrographs of the wear scars lubricated by PAO-4, the base oil plus 1% LDH-DBP (b, e) and 1% LDH-OBP (c, f) and PAO-4 (a, d) under a load of 200 N at 25 °C

图8 添加1%LDH-DBP(b, e)和1%LDH-OBP(c, f)的混合体系及PAO-4(a, d)润滑后钢块表面的磨斑形貌图

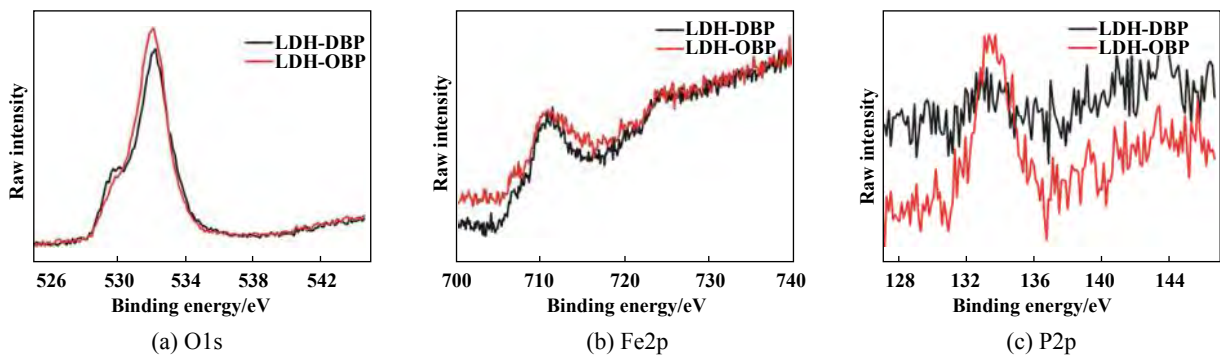


Fig. 9 XPS spectra of Fe2p, O1s, P2p obtained from the worn steel surfaces lubricated by PAO-4 1% LDH-DBP and PAO-4 1% LDH-OBP

图9 添加1% LDH-DBP和LDH-OBP的PAO-4润滑后钢块磨斑表面的XPS图

看出磨斑表面有较多的氧元素富集,同时面分布的结果显示磨损表面有镍、铝两种金属元素的富集,因此通过促氧化和促渗透作用,加速水滑石中镍、铝两种金属元素的氧化,进而形成氧化物润滑膜保护层^[25-29]. 基于以上的研究推断磷酸酯阴离子插层水滑石的减摩抗磨作用的原因主要归因于以下两个方面(见图10):其一,水滑石吸附到金属基底的表面,阻止了摩擦副之间的直接接触,起到减摩抗磨的作用;其二,通过促氧化和促渗透作用加速了水滑石中镍、铝两种金属元素在摩擦过程中的氧化,进而形成氧化物润滑膜,同时磷酸酯与基底发生了摩擦化学作用,生成磷酸盐和铁氧化物,包含无机磷酸盐及金属氧化物润滑膜的存在进一步提高了纳米水滑石材料的摩擦学性能。

3 结论

a. 将有机磷酸酯阴离子插层的水滑石作为钢/钢摩擦副的润滑添加剂,试验结果表明其摩擦学性能明显优于未改性的水滑石.同时从摩擦试验和分散试验的结果可以看出LDH-OBP的性能要优于LDH-DBP.

b. 两种磷酸酯插层的水滑石在摩擦过程中的摩擦机理如下:1)水滑石吸附到金属基底的表面,阻止了摩擦副之间的直接接触,起到减摩抗磨的作用;2)通过促氧化和促渗透作用加速了水滑石中镍、铝两种金属元素在摩擦过程中的氧化,进而形成氧化物润滑膜,同时磷酸酯与基底发生了摩擦化学作用,生成磷酸盐和铁氧化物,包含无机磷酸盐及金属氧化物润滑膜的存在进一步提高了纳米水滑石材料的摩擦学

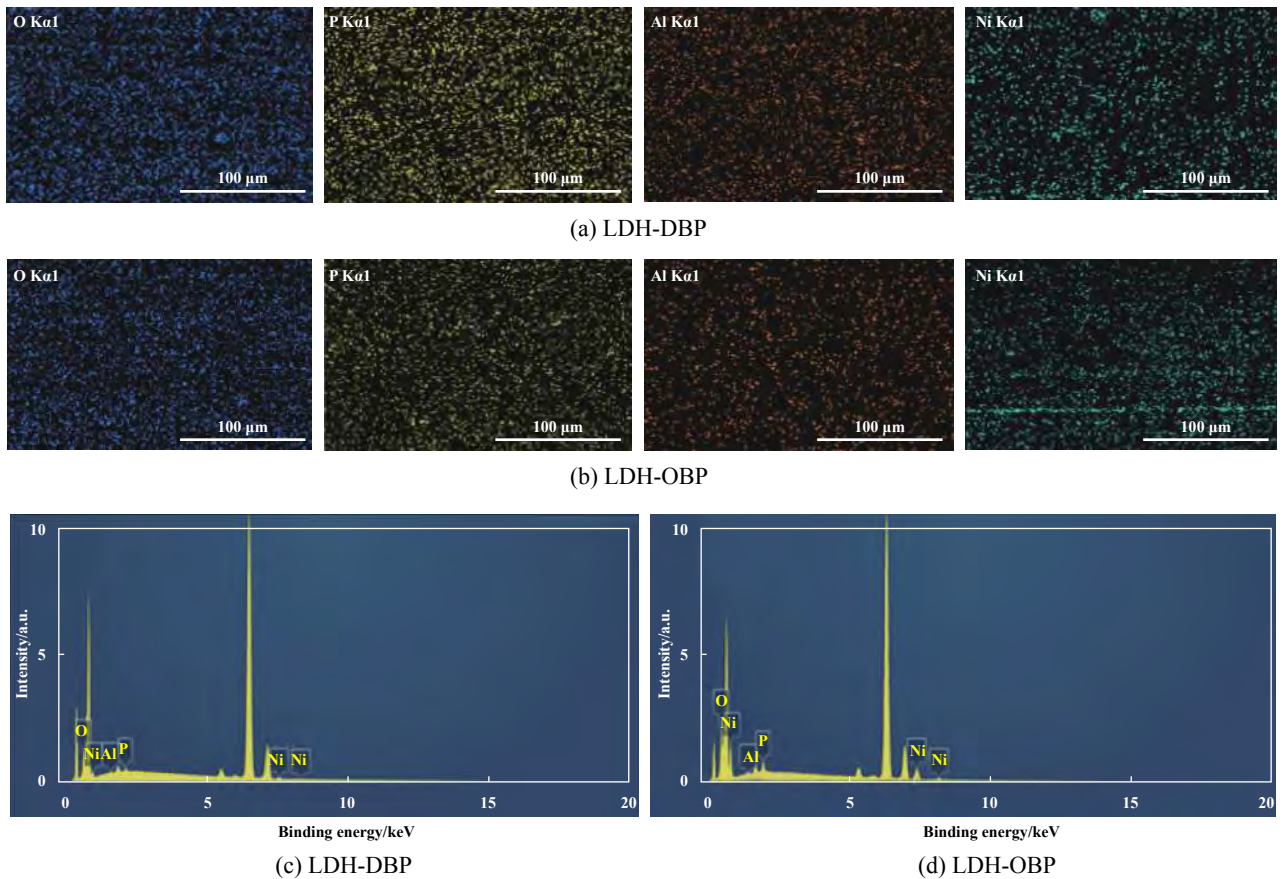


Fig. 10 EDS images of the wear scars lubricated by PAO-4 1% LDH-DBP and LDH-OBP
 图 10 添加LDH-DBP和LDH-OBP的PAO-4润滑后钢块磨斑表面的元素(O、P、Al、Ni)分布图

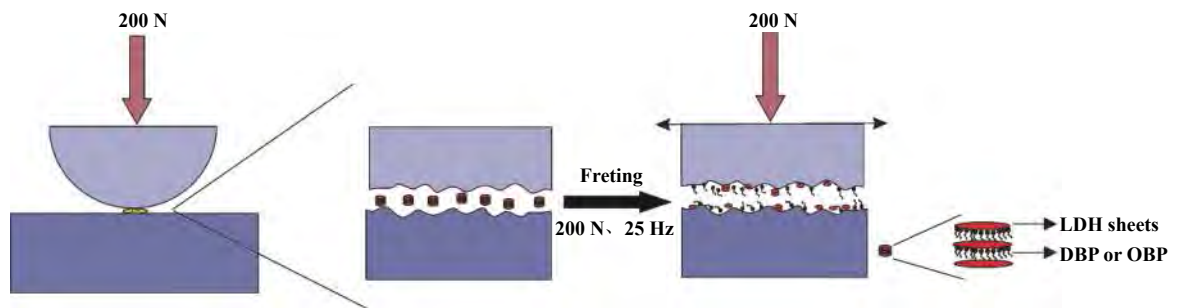


Fig. 11 Lubrication mechanism of LDH as a lubricating additive
 图 11 润滑机理示意图

性能. 因此水滑石纳米添加剂的润滑机制主要体现在水滑石片状吸附作用及磷酸酯摩擦化学反应的协同作用.

参考文献

[1] Hou K, Wang J, Yang Z, et al. One-pot synthesis of reduced graphene oxide/molybdenum disulfide heterostructures with intrinsic incommensurateness for enhanced lubricating properties[J]. Carbon, 2017, 115: 83–94. doi: 10.1016/j.carbon.2016.12.089.

[2] Yu B, Bansal DG, Qu J, et al. Oil-miscible and non-corrosive phosphonium-based ionic liquids as candidate lubricant additives[J]. Wear, 2012, 289: 58–64. doi: 10.1016/j.wear.2012.04.015.

[3] Huang Haidong, Tu Jiangping, Gan Luping, et al. The preparation of nano graphite flake and its friction and wear properties as lubricating oil additives[J]. Tribology, 2005, 25(4): 312–316 (in Chinese) [黄海栋, 涂江平, 干路平, 等. 片状纳米石墨的制备及其作为润滑油添加剂的摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(4): 312–316]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2005.04.006.

[4] Gao Z, Wang J, Li Z, et al. Graphene nanosheet/Ni²⁺/Al³⁺ layered double-hydroxide composite as a novel electrode for a supercapacitor[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(15): 3509–3516. doi: 10.1021/cm200975x.

[5] Nishimura S, Takagaki A, Ebitani K, et al. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations[J]. Green Chemistry, 2013, 15(8): 2026. doi: 10.1039/c3gc40405f.

- [6] Antonyraj C A, Koilraj P, Kannan S, et al. Synthesis of delaminated ldh: A facile two step approach[J]. Chem Commun (Camb), 2010, 46(11): 1902–1904. doi: [10.1039/b922122k](https://doi.org/10.1039/b922122k).
- [7] Kozai N, Ohnuki T, Komarneni S, et al. Selenium oxyanions: Highly selective uptake by a novel anion exchanger[J]. Journal of Materials Research, 2011, 17(12): 2993–2996.
- [8] Ren L, He J, Evans D G, et al. Some factors affecting the immobilization of penicillin g acylase on calcined layered double hydroxides[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001, 16(2): 65–71. doi: [10.1016/S1381-1177\(01\)00044-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(01)00044-3).
- [9] Bai Z M, Wang Z Y, Zhang T G, et al. Synthesis and characterization of Co-Al-CO₃ layered double-metal hydroxides and assessment of their friction performances[J]. Applied Clay Science, 2012, 59-60(Supplement C): 36–41.
- [10] Li S, Qin H, Zuo R, et al. Friction properties of La-doped Mg/Al layered double hydroxide and intercalated product as lubricant additives[J]. Tribology International, 2015, 91(Supplement C): 60–66.
- [11] Li S, Bai Z, Zhao D, et al. Characterization and friction performance of Zn/Mg/Al-CO₃ layered double hydroxides[J]. Applied Surface Science, 2013, 284(Supplement C): 7–12.
- [12] Ma Limin, Hou Kaiming, Yang Zhigang, et al. Synthesis of various Co-Al LDH interlayered with different anions and their tribological properties as oil additive[J]. Tribology, 2017, 37(2): 192–198 (in Chinese) [马立民, 侯凯明, 杨志刚, 等. 不同阴离子插层双金属氢氧化物的制备及摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(2): 192–198]. doi: [10.16078/j.tribology.2017.02.007](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.02.007).
- [13] Liu Xianjie, Chen Ligong, Cao Shuhan, et al. Phosphates lubricants additives[J]. Synthetic Lubricants, 2013, 40(3): 31–34 (in Chinese) [刘先杰, 陈立功, 曹书翰, 等. 磷酸酯润滑油添加剂[J]. 合成润滑材料, 2013, 40(3): 31–34]. doi: [10.3969/j.issn.1672-4364.2013.03.012](https://doi.org/10.3969/j.issn.1672-4364.2013.03.012).
- [14] Qiao Dan, Wang Haizhong, Feng Dapeng. Tribological behavior of alkylammonium phosphate ionic liquids for steel /tin bronze contact under high temperature[J]. Tribology, 2014, 34(1): 51–58 (in Chinese) [乔旦, 王海忠, 冯大鹏. 磷酸酯胺盐离子液体作为钢/铜锡合金润滑剂的高温摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(1): 51–58]. doi: [10.16078/j.tribology.2014.01.011](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2014.01.011).
- [15] Sun Tianhua, Yang Shengrong, Ma Limin, et al. Preparation and tribological performance of O-MoS₂ nanoflowers as effective lubricant additive[J]. Tribology, 2017, 37(5): 631–638 (in Chinese) [孙天华, 杨生荣, 马立民, 等. 花状O-MoS₂添加剂的制备及摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(5): 631–638]. doi: [10.16078/j.tribology.2017.05.010](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.05.010).
- [16] Kogovšek J, Kalin M. Various MoS₂-, WS₂- and C-based micro- and nanoparticles in boundary lubrication[J]. Tribology Letters, 2014, 53(3): 585–597. doi: [10.1007/s11249-014-0296-1](https://doi.org/10.1007/s11249-014-0296-1).
- [17] Weaver K D, Kim H J, Sun J, et al. Cyto-toxicity and biocompatibility of a family of choline phosphate ionic liquids designed for pharmaceutical applications[J]. Green Chemistry, 2010, 12(3): 507. doi: [10.1039/b918726j](https://doi.org/10.1039/b918726j).
- [18] Liu Z, Ma R, Osada M, et al. Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: Assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(14): 4872–4880. doi: [10.1021/ja0584471](https://doi.org/10.1021/ja0584471).
- [19] Li F, Tan Q, Evans D G, et al. Synthesis of carbon nanotubes using a novel catalyst derived from hydrotalcite-like Co-Al layered double hydroxide precursor[J]. Catalysis Letters, 2005, 99(3): 151–156.
- [20] Xu Baocai, Yang Guangbao, Zhao Lu. Synthesis and property of lauric acid monoethnilamide phosphate[J]. Journal of Beijing institute of light industry, 1996, 14(2): 54–57 (in Chinese) [徐宝财, 杨光葆, 赵珞. 月桂酸烷醇酰胺磷酸酯的制备及性能[J]. 食品科学技术学报, 1996, 14(2): 54–57].
- [21] Huang G, Yu Q, Ma Z, et al. Fluorinated candle soot as the lubricant additive of perfluoropolyether[J]. Tribology Letters, 2017, 65(1): 28–32. doi: [10.1007/s11249-017-0812-1](https://doi.org/10.1007/s11249-017-0812-1).
- [22] Zheng Yancheng, Hou Lingling, Li Weichenzi, et al. Performance study of a series of fatty acid diethanolamine phosphate as corrosion inhibitors[J]. Speciality Petrochemicals, 2012, 29(2): 6–10 (in Chinese) [郑延成, 侯玲玲, 李卫晨子. 烷醇酰胺磷酸酯表面活性剂的缓蚀性能[J]. 精细石油化工, 2012, 29(2): 6–10]. doi: [10.3969/j.issn.1003-9384.2012.02.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1003-9384.2012.02.002).
- [23] NIST X-ray Photoelectron spectroscopy database. <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [24] Huang G, Yu Q, Ma Z, et al. Probing the lubricating mechanism of oil-soluble ionic liquids additives[J]. Tribology International, 2017, 107: 152–162. doi: [10.1016/j.triboint.2016.08.027](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.027).
- [25] Qi Xiaowen, Yang Yulin, Fan Bingli. Influence and mechanism of the formation of self-repair coatings with magnesium silicate hydroxide powder additives of different concentration[J]. Lubrication Engineering, 2007(6): 46–49 (in Chinese) [齐效文, 杨育林, 范兵利. 羟基硅酸镁粉体添加剂含量对金属表面自修复膜生成的影响及机制[J]. 润滑与密封, 2007(6): 46–49]. doi: [10.3969/j.issn.0254-0150.2007.06.013](https://doi.org/10.3969/j.issn.0254-0150.2007.06.013).
- [26] Dong Ling, Chen Guoxu, Fang Jianhua, et al. Tribological and repairing performances of Mg-Sn composite nanoparticles[J]. 刊名?, 2009, 25(s1): 67–72 (in Chinese) [董凌, 陈国需, 方建华, 等. Mg-Sn型复合纳米粒子的摩擦学和磨损修复性能[J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(s1): 67–72].
- [27] Zhang Bo, Xu Binshi, Xu Yi. Effect of magnesium silicate hydroxide on the friction behaviour of ductile cast iron pair and the self-repairing performance[J]. Journal of the chinese ceramic society, 2009(4): 492–496 (in Chinese) [张博, 徐滨士, 许一, 等. 羟基硅酸镁对球墨铸铁摩擦副耐磨性能的影响及自修复作用[J]. 硅酸盐学报, 2009(4): 492–496]. doi: [10.3321/j.issn:0454-5648.2009.04.002](https://doi.org/10.3321/j.issn:0454-5648.2009.04.002).
- [28] Jin Yuansheng. The effect of internal oxidation from serpentine on generating reconditioning layer on worn ferrous metal surfaces[J]. China surface engineering, 2010, 23(1): 45–50 (in Chinese) [金元生. 蛇纹石内氧化效应对铁基金属磨擦表面自修复层生成的作用[J]. 中国表面工程, 2010, 23(1): 45–50]. doi: [10.3969/j.issn.1007-9289.2010.01.009](https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9289.2010.01.009).
- [29] Yang He, Jin Yuansheng, Kazuhiko Y. Experimental study of applying Mg₆Si₄O₁₀(OH)₈ reconditioner to Simulative Journal bearing[J]. Lubricationengineering, 2006(7): 144–146 (in Chinese) [杨鹤, 金元生, 山下一彦. Mg₆Si₄O₁₀(OH)₈修复剂应用于滑动轴承的模拟试验研究[J]. 润滑与密封, 2006(7): 144–146].