

白云母/CeO₂ 复合粉体的制备及其摩擦学性能研究

王莉¹, 朱达川¹, 陈国需²

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065; 2. 中国人民解放军后勤工程学院, 重庆 401311)

摘要: **目的** 研究白云母/CeO₂ 复合粉体在 500SN 基础油中的抗磨减摩性能和抗磨减摩机理。 **方法** 以白云母、硝酸铈、草酸为原料, 通过球磨固相法制备不同配比的白云母/CeO₂ 复合粉体, 用油酸改性, 采用 XRD, SEM 等对粉体的结构特征和表面形貌进行表征, 并通过四球磨损实验考察不同油样的摩擦学性能。 **结果** 添加了白云母/CeO₂ 和单一白云母的润滑油, 摩擦学性能均比无添加的基础油优越。其中, 添加了白云母/10% CeO₂ 复合粉体的润滑油抗磨减摩性能最好, 摩擦系数比基础油降低了 10.7%, 磨斑直径比基础油减少了 24.4%。 **结论** 白云母/CeO₂ 复合粉体有较好的抗磨减摩能力, 对磨损表面有修复作用, 合理配比的白云母/CeO₂ 能有效提高基础油的抗磨减摩性能。

关键词: 白云母; CeO₂; 添加剂; 摩擦; 抗磨减摩

中图分类号: TH117.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)05-0072-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.05.014

Study of Preparation and Tribological Behaviors of Muscovite/CeO₂ Compound Particles

WANG Li¹, ZHU Da-chuan¹, CHEN Guo-xu²

(1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Logistical Engineering College, PLA, Chongqing 401311, China)

ABSTRACT: **Objective** To research anti-friction and anti-wear properties of the muscovite/CeO₂ compound powder in the 500SN base oil. **Methods** The muscovite/CeO₂ compound powders of different ratios were prepared from muscovite, Ce(NO₃)₂ · 6H₂O and C₂H₂O₄ · 2H₂O by the solid state reaction method. The compound powder was modified by oleic acid. XRD and SEM were used to study the structural features and surface morphology of muscovite/CeO₂ compound particles. The tribological properties of the prepared lubricating oil added with the powders were tested by the wear experiment. **Results** The oil that was added with muscovite/CeO₂ compound particles or simple muscovite powders had better anti-wear and anti-friction performance than the base oil; and the best performance was seen in the lubricating oil with muscovite/10% CeO₂ compound powders, whose friction coefficient was reduced by 10.7% and the wear scar diameter was reduced by 24.4% compared to the base oil. **Conclusion** Muscovite/CeO₂ compound powder has good anti-friction and anti-wear ability, which can repair the worn surface. Muscovite/CeO₂ of reasonable ratio can improve the anti-friction and anti-wear properties of base oil effectively.

KEY WORDS: muscovite; CeO₂; additive; tribology; anti-friction and anti-wear

收稿日期: 2014-12-02; 修订日期: 2015-03-24

Received: 2014-12-02; Revised: 2015-03-24

基金项目: 重庆市博士后研究人员特别资助项目(XM20120048)

Fund: Supported by Special Funding for Postdoctoral Researcher of Chongqing City(XM20120048)

作者简介: 王莉(1987—), 女, 湖南人, 硕士, 主要研究微米粉体润滑材料。

Biography: WANG Li(1987—), Female, from Hunan, Master, Research focus: micro-powder lubricating material.

通讯作者: 朱达川(1971—), 男, 重庆人, 博士, 教授, 主要从事高强高导铜合金、稀土纳米发光材料及齿科用钛合金的研究。

Corresponding author: ZHU Da-chuan (1971—), Male, from Chongqing, Doctor, Professor, Research focus: high strength and high conductivity copper alloy, rare earth luminescent materials and dental titanium alloy.

润滑油由基础油和添加剂组成,基础油的质量是根本,添加剂是润滑油的精髓^[1]。研究表明,多种无机层状微粒作为润滑油添加剂可以起到减摩、抗磨和抗极压作用^[2-4]。层状硅酸盐具有类似于石墨的层状结构,层间由范德华力结合,远远小于层内原子结合能,具有较小的剪切应力,层间易发生滑移,因此具有很好的抗磨减摩性能。董晋湘等^[5-7]的研究指出,以改性后的层状硅酸盐作为润滑油添加剂,经四球磨损试验后,钢球的摩擦系数和磨斑直径都得到相应程度的降低,表明其具有优异的摩擦学性能。白云母是一种典型的层状铝硅酸盐,袁科等^[8]的研究表明,白云母作为润滑油添加剂,可以明显提高矿物润滑油的摩擦学性能。

稀土元素具有特殊的4f电子结构,化学活性强,在摩擦表面的熔点低,对金属具有净化和合金化的作用^[9],此外,稀土元素及其化合物具有六方晶系结构(某些具有完整的层状结构)^[10],这就使得它们具有作为润滑剂和润滑添加剂的可能性。徐滨士等^[11]发现稀土化合物在摩擦表面生成了具有润滑作用的稀土氧化物、稀土金属等表面膜,还可渗透到金属基体内部,提高表面硬度,从而增大耐磨性。

近些年,复合粒子添加剂综合了两种或多种粒子的性能,展现了比单一粒子更优越的抗磨减摩性能^[12-13],成为了一个新的研究热点。鉴于白云母和CeO₂都具有优异的摩擦学性能,文中在500SN基础油中加入了质量分数为0.1%的白云母/CeO₂复合粉体,用四球磨损试验机考察油样的抗磨减摩性能和磨损修复作用,并探讨其抗磨减摩机理。

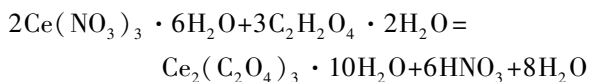
1 实验

1.1 白云母/CeO₂ 复合粉体的制备及表征

组合粒子必须在具有合适配比的情况下,才能协同起到抗磨减摩的作用^[14],因此制备了不同配比的白云母/CeO₂复合粉体。每组实验的复合粉体配比为:第1组,不添加粉体;第2组,只添加白云母;第3组,白云母/CeO₂质量比95:5;第4组,白云母/CeO₂质量比90:10;第5组,白云母/CeO₂质量比85:15;第6组,白云母/CeO₂质量比80:20。

以白云母、硝酸铈、草酸为原料,采用球磨固相法制备白云母/CeO₂复合粉体。在沉淀出前驱物的同时,实现稀土离子的均匀掺杂与分布,通过热分解合

成稀土氧化物的同时,完成稀土离子的包覆与掺杂。其中生成前驱体草酸铈的化学方程式^[15]为:



过滤分离后,经中温焙烧,稀土前驱物发生热分解,从而在白云母基体表面包覆或沉积出稀土氧化物。用扫描电子显微镜观察复合粉体的形貌特征,用X射线衍射仪测试粉体的晶体结构。

1.2 白云母/CeO₂ 复合粒子添加剂润滑油的摩擦学性能

用油酸改性白云母/CeO₂复合粉体^[16],油酸的质量分数为1%,乙醇作为分散介质,pH=2,超声波分散30 min,机械振荡1 h。取50 mL 500SN基础油,分别加入0.05 g白云母/CeO₂复合粉体,经超声分散直至均匀。

采用万能摩擦磨损试验机,按照GB/T 3412—82评价油品的抗磨减摩性能,即:转速为(1200±50) r/min,载荷为(147±2) N,试验时间为3600 s,温度为室温。记录摩擦系数,用金相显微镜观察测量钢球的磨斑直径。实验总共进行6组,所用钢球为二级GCr15钢球。试验前,实验用品均用石油醚清洗3次并干燥。用电子显微镜观察钢球的磨斑形貌。

2 结果及讨论

2.1 白云母/CeO₂ 复合粒子的形貌和结构

如图1a所示,白云母为明显的层片状结构,粒径较大。球磨后,白云母的粒径变小,且掺杂CeO₂后,层片上和层片间有许多细小的颗粒,如图1b所示,推测一部分为CeO₂,一部分为球磨后粒径细小的白云母。

随着颗粒直径变小,其比表面积会显著增大,具有很高的表面活性,颗粒间极易发生团聚,在润滑油中分散性差,易沉降^[17]。由图1b,c可以看出,改性前颗粒团聚现象明显,改性后颗粒间无明显团聚现象,分散性好。可见油酸对白云母/CeO₂复合粉体的表面改性作用较好。

图2为XRD结果,经标定,白云母的分子式是(K,Ba,Na)_{0.75}(Al,Mg,Cr,V)₂(Si,Al,V)₄O₁₀(OH,O)₂,晶体结构为六方晶形,2θ为26.81°,36.011°,45.461°处的衍射峰对应的晶面指数分别为(006),(008),

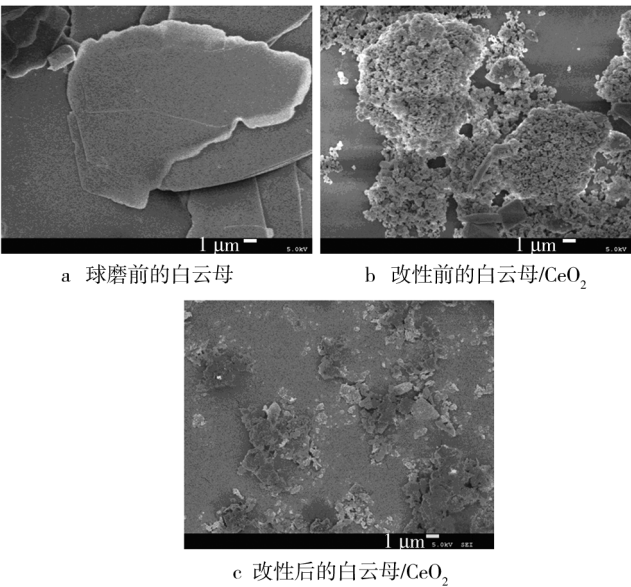


图 1 粉体的 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of different powders: a) muscovite before ball-milling; b) muscovite/CeO₂ before being modified; c) muscovite/ CeO₂ after being modified

(224)。确定有 CeO₂ 生成,经标定,CeO₂ 的晶体结构为立方晶型,2θ 为 28.55°,47.465°,56.405 处的衍射峰对应的晶面指数分别为(111),(220),(311)。

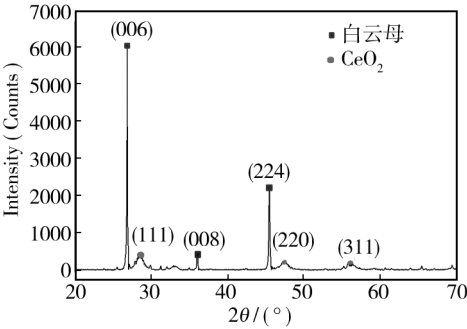


图 2 白云母/CeO₂ 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of muscovite/CeO₂ powder

2.2 白云母/CeO₂ 的摩擦学性能

由图 3 可知,摩擦系数随着时间的延长而略有增加,这是由摩擦副接触表面的粗糙度逐渐增大而引起的。在整个实验过程中,添加了白云母/20% CeO₂ 时的摩擦系数变化最稳定,保持在 0.105 左右。根据表 1 的数据,与用 500SN 基础油润滑时相比,添加了白云母和白云母/CeO₂ 复合粉体时的平均摩擦系数、平均磨斑直径均更小,可见白云母和白云母/CeO₂ 复合粉体均能提高基础油的抗磨减摩性能。与在基础油中相比,添加白云母/10% CeO₂ 时的磨斑直径减少了

24.4%,摩擦系数降低了 10.7%,说明此时的抗磨性能最好,并且具有较好的减摩性能。添加了白云母/20% CeO₂ 时的摩擦系数最小,比在基础油中的摩擦系数低了 11.8%,说明此时减摩性能最好,但磨斑直径为 0.39,较大,抗磨性能欠佳。总体看来,在含白云母/CeO₂ 复合粉体的基础油中,当 CeO₂ 的配比增大时,摩擦系数降低,但磨斑直径却增大。综合抗磨和减摩性能,摩擦学性能最优越的是添加了白云母/10% CeO₂ 的油样。

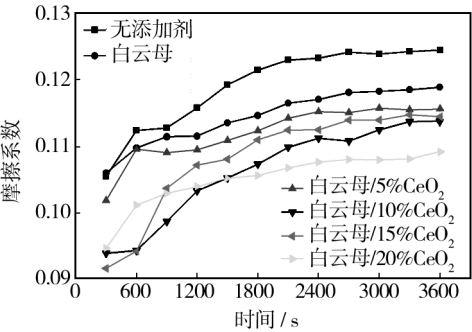


图 3 不同种类添加剂的摩擦系数随时间的变化

Fig.3 The relation curves of friction coefficient over time

表 1 添加不同添加剂的 500SN 基础油的摩擦学性能
Tab.1 Tribological properties of 500SN base oil added with different powders

添加剂	平均磨斑直径/mm	平均摩擦系数
无	0.45	0.119
白云母	0.38	0.114
白云母/5% CeO ₂	0.35	0.112
白云母/10% CeO ₂	0.34	0.106
白云母/15% CeO ₂	0.38	0.108
白云母/20% CeO ₂	0.39	0.105

2.3 添加剂的减摩抗磨及修复机理探讨

图 4 是在基础油中添加不同添加剂时,钢球的磨斑形貌图。可以看出,在基础油中的钢球磨斑直径大,磨损表面出现平行排列的犁沟,犁沟最深,划痕明显,磨损情况严重;与之相比,在添加白云母的基础油中的钢球磨痕明显变得浅而细,虽然磨痕不均匀,有深有浅,但是表面光洁度有较好的改善;在含白云母/10% CeO₂ 复合粉体的基础油中,钢球的磨斑直径最小,磨斑整体的光洁度最好,磨痕更细更浅且均匀,无明显犁沟。这说明与在基础油中相比,在含有添加剂的油样中,钢球的摩擦系数较小。由此推测,添加剂在磨斑表面附着起到了修复作用,提高了油样的抗磨减摩性能。

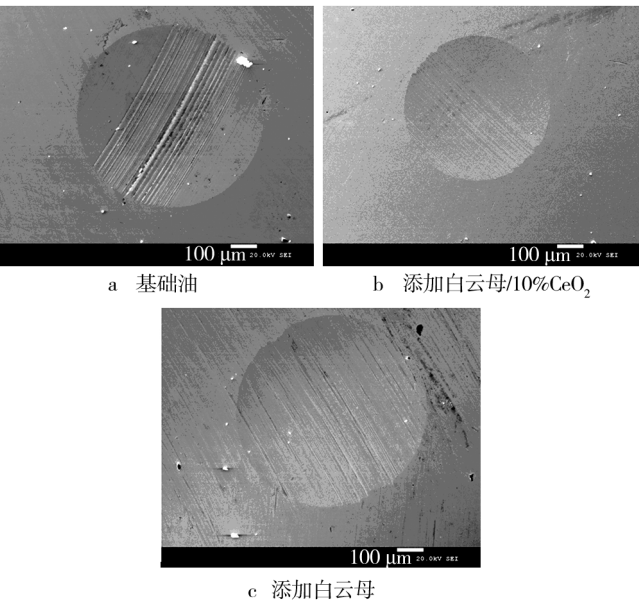


图 4 磨斑表面形貌图(100×)

Fig. 4 The images of wear scar of steel ball lubricated by different lubricating oils (100×)

图 5 是添加了白云母/10% CeO₂ 的油样中,钢球磨斑表面的 EDS 图谱,检测出了 C,O,Ce,Si,Al 等元素。其中,O 和 C 来自于有机添加剂,Ce,Si 和 Al 是白云母/10% CeO₂ 的特征元素。这说明在磨斑表面存在白云母/10% CeO₂ 复合粉体的修复层。原因是:白云母由于自身的层状结构,层内原子的结合力大于层间结合力,层面剪切应力小,在摩擦过程中易滑动,起着“微滚珠”作用,使摩擦因数降低,减磨性能提高;

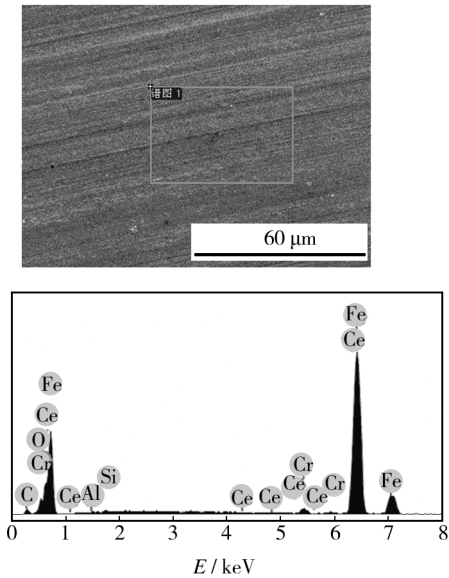


图 5 含白云母/10% CeO₂ 基础油润滑时的磨斑表面能谱图

Fig. 5 EDS spectrum of wear scar lubricated by the base oil with the musctive/10% CeO₂ powder

同时,复合粉体中粒径细小的 CeO₂ 和摩擦过程中部分被粉碎的小粒径白云母易填充磨损表面的凹处,起到修复作用,使摩擦副表面变得光滑,磨痕浅而细,因而摩擦系数减小。此外,在摩擦过程中,白云母通过摩擦化学反应在摩擦表面形成含有 Al 和 Si 的润滑膜,起到良好的抗磨作用。连亚峰等发现^[18],CeO₂ 的加入会使抗磨性能变差,CeO₂ 起磨料作用。因此推测,加入过量的 CeO₂ 会降低白云母的抗磨性能,所以添加了白云母/20% CeO₂ 的油样中的钢球摩擦系数虽小,磨斑直径却较大。可见,合理配比可使白云母和 CeO₂ 之间产生配合协同作用,从而使基础油的抗磨减摩效果最优。

3 结论

- 1) 添加的白云母和白云母/CeO₂ 复合粉体均有抗磨减摩性能。其中,白云母/CeO₂ 复合粉体综合了两种粒子的性能,二者存在配合协同作用,添加到基础油中后,能有效提高基础油的抗磨减摩性能。
- 2) 在文中实验条件下,白云母和 CeO 以质量比 9 : 1 添加到基础油中时,抗磨减摩性能最优越,其中,摩擦系数相对未添加时降低了 10. 7%,磨斑直径较未添加时减少了 24. 4%。
- 3) 添加了白云母/CeO₂ 复合粉体的基础油中,粒径大的白云母在摩擦表面起“微滚珠”作用,粒径小的 CeO₂ 和被粉碎的小粒径粒子填充凹处,修复表面。二者都能降低摩擦系数,起减摩作用;白云母在摩擦表面形成良好的润滑膜,起抗磨作用。

参考文献

[1] 顾彩香,顾卓明,王平宗. 含纳米稀土、铁复合粒子润滑油的摩擦学性能[J]. 中国稀土学报,2006,24(增刊): 140—143.

GU Cai-xiang, GU Zhuo-ming, WANG Ping-zong. Tribological Properties of Lubricating Oils Containing Nano-rare earths and Iron Particles[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2006, 24(Suppl): 140—143.

[2] 单长兵,李华峰,陈国需,等. 层状硅酸钠的油酸改性及摩擦学性能研究[J]. 曲阜师范大学学报,2009,35(1): 72—76.

SHAN Chang-bing, LI Hua-feng, CHEN Guo-xu, et al. Organic Modification and Tribological Properties of Layered Sodium Silicate[J]. Journal of Qufu Normal University,

- 2009,35(1):72—76.
- [3] 许一,于鹤龙,赵阳,等.层状硅酸盐自修复材料的摩擦学性能研究[J].中国表面工程,2009,22(3):58—61.
XU Yi,YU He-long,ZHAO Yang,et al. Study on Tribological Properties of Stratified Silicate Self-repair Materials[J]. China Surface Engineering,2009,22(3):58—61.
- [4] 张博,徐滨士,许一,等.微纳米层状硅酸盐矿物润滑材料的摩擦学性能研究[J].中国表面工程,2009,22(1):28—36.
ZHANG Bo,XU Bin-shi,XU Yi,et al. Research on the Tribological Performance of Micro- and Nano-phyllsilicate Mineral Lubricating Material[J]. China Surface Engineering,2009,22(1):28—36.
- [5] CHEN Zhao-feng,WANG Ya-jie,DONG Jin-xiang,et al. Tribological Investigation of Layered Sodium Silicate as Lubricant Additives Prepared by Freezing Titration Ion Exchange[J]. Tribology International,2011(44):1055—1060.
- [6] CHEN Zhao-feng,ZHANG Xiao-sheng,DONG Jin-xiang,et al. Tribological Characteristics of Combined Layered Phosphate and Silicate Additives in Mineral Oil[J]. Tribol Lett, 2011,43:197—203.
- [7] 杨晶,李华峰,陈国需,等.层状硅酸钙作为润滑添加剂的减摩抗磨性能研究[J].润滑与密封,2009,34(6):17—20.
YANG Xiao,LI Hua-feng,CHEN Guo-xu,et al. The Friction-reducing and Anti-wear Properties of Layered Calcium Silicate as Lubricating Additive[J]. Lubricating Engineering,2009,34(6):17—20.
- [8] 袁科,王成彪,岳文,等.白云母矿物润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2008,33(8):61—65.
YUAN Ke,WANG Cheng-biao,YUE Wen,et al. The Study on Tribological Property of Muscovite as Mineral Lubricating Oil Additive[J]. Lubricating Engineering,2008,33(8):61—65.
- [9] 高水英,余来贵.稀土润滑材料的摩擦学研究进展[J].稀土,2002,12(6):57—60.
GAO Shui-ying,YU Lai-gui. Progress in Tribological Study on Rare Earth Lubricating Materials[J]. Chinese Rare Earths,2002,12(6):57—60.
- [10] 于旭东,于伟,白雪莲,等.稀土型纳米复合材料的摩擦学及自修复性能研究[J].表面技术,2009,38(5):61—62.
YU Xu-dong,YU Wei,BAI Xue-lian,et al. Study on Tribology and Self-repairing Nature of RE Nanophase Composite Material[J]. Surface Technology,2009,38(5):61—62.
- [11] 欧忠文,徐滨士,马世宁,等.磨损部件自修复原理与纳米润滑材料的自修复设计构思[J].表面技术,2001,30(6):47—53.
OU Zhong-wen,XU Bin-shi,MA Shi-ning,et al. Self-repair Principle of Wear Parts and Design Conception of Nano-lubricating materials as Self-repair Additives[J]. Surface Technology,2001,30(6):47—53.
- [12] 孙秋艳,郭春丽,霍平,等.复合纳米粒子作为润滑油添加剂的摩擦学性能[J].润滑与密封,2009(11):12—15.
SUN Qiu-yan,GUO Chun-li,HUO Ping,et al. Tribological Behaviors of Compound Nanometer Particles as Additives in Lubricating Oil[J]. Lubricating Engineering,2009(11):12—15.
- [13] 李双明,顾彩香.复合纳米润滑油添加剂的研究现状与展望[J].中国水运,2012,12(1):120—123.
LI Shuang-ming,GU Cai-xiang. The Research Status and Prospect of Composite Nanoparticles as Additive in Lubricating Oil[J]. China Water Transport,2012,12(1):120—123.
- [14] 顾彩香,顾卓明,陈志刚,等.两种纳米粒子组合物用作润滑油添加剂[J].机械设计,2005,22(12):34—36.
GU Cai-xiang,GU Zhuo-ming,CHEN Zhi-gang,et al. Study on the Combination of Two Kinds of Nano-particles as Additive of Lubricating Oil[J]. Journal of Machine Design, 2005,22(12):34—36.
- [15] 庄稼,朱达川,迟燕华,等.固相反应制备纳米 CeO_2 粉体[J].化学研究与应用,2004,16(6):839—840.
ZHUANG Jia,ZHU Da-chuan,CHI Yan-hua,et al. Preparation of Nanometer Powder CeO_2 by Solid State Chemical Reaction[J]. Chemical Research and Application,2004,16(6):839—840.
- [16] 曹娟,张振忠,赵芳霞,等.分散剂对蛇纹石在乙醇中分散性能的影响[J].润滑与密封,2007,32(10):83—86.
CAO Juan,ZHANG Zhen-zhong,ZHAO Fang-xia,et al. The Effect of Different Surfactants on the Dispersion Properties of Serpentine in the Alcohol Solvent[J]. Lubricating Engineering,2007,32(10):83—86.
- [17] 张哲,杨琴,吴显. CaCO_3 纳米粒子在 45# 钢表面的摩擦学性能[J].表面技术,2008,37(12):23—25.
ZHANG Zhe,YANG Qin,WU Xian. Tribological Properties of CaCO_3 Nanoparticles on Surface of 45# Steel[J]. Surface Technology,2008,37(12):23—25.
- [18] 连亚峰,薛群基,张绪寿,等.氟化物及二氧化铈添加剂对润滑脂的抗磨和极压性能的影响[J].中国稀土学报,1995,13(1):39—44.
LIAN Ya-feng,XUE Qun-ji,ZHANG Xu-shou,et al. Anti-wear and Extreme Pressure Properties of Fluoride and CeO_2 as Additive in Lubricating Grease[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society,1995,13(1):39—44.