

PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂的制备及极压性能研究

田言^{1,2}, 刘峻峰², 任南琪², 黄玉东¹

(1. 哈尔滨工业大学 化工学院, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 以二烷基二硫代磷酸吡啶 (PyDDP) 为表面修饰剂, 分别制备了 PyDDP 表面修饰纳米硼酸镧和 PyDDP 表面修饰纳米二硫化钼, 并将两者复配制备了 PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂. 采用 IR、XRD、TEM 等分析方法对表面修饰纳米微粒进行了表征. 结果表明, 纳米硼钼剂由硼酸镧和二硫化钼微粒组成, 粒径在 30~50nm 之间. 通过四球试验研究了 PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂的摩擦学性能, 并利用 SEM、EDXA、XPS 等方法对蚀球表面形貌和表面元素进行了分析. 结果表明, PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂具有较好的极压抗磨性能, 表面元素在摩擦副表面形成无机化学反应膜是具有良好的极压性能的主要原因.

关键词: 表面修饰; 硼钼剂; 极压抗磨剂; 摩擦化学改性

中图分类号: TB321

文献标识码: A

Preparation and Investigation on Extreme-pressure Performance of PyDDP Surface Modified Borate-molybdenum Agent

TIAN Yan^{1,2}, LIU Jun-Feng², REN Nan-Qi², HUANG Yu-Dong¹

(1. School of Chemical Engineering Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource & Environment Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract Using pyridinium dialkyl dithiophosphate (PyDDP) as the surface modifying agent, PyDDP surface modified nano-lanthanum borate and nano-molybdenum disulfide were prepared respectively and borate-molybdenum agent was formed based on the two components. Infrared spectrum (IR), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) were employed to analyze the structure of nanoparticles. The results showed that borate-molybdenum agent was consisted of nano-lanthanum borate and nano-molybdenum disulfide particles, and the particle size was around 30nm to 50nm. The tribological properties of PyDDP surface modified borate-molybdenum agent were evaluated with four-ball test methods. The surface micrograph and the elements compositions for the scar of experimental ball were tested with scanning electron microscope (SEM), electron diffraction X-ray analysis (EDXA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that borate-molybdenum agent possesses better extreme-pressure properties, and the property improvement of borate-molybdenum agent is due to the formation of inorganic reaction membrane.

Key words surface modification; borate-molybdenum agent; antiwear reagent at extreme pressure; modification with tribological chemistry

稀土元素及其化合物具有许多特殊的功能^[1], 由于具有优异的抗磨减摩性能^[2-4], 逐渐成为一类重要的极压剂. 稀土离子与其他化合物反应可以得到多种复合物, 其中硼酸镧是一类极压性能较好的润滑油极压抗磨剂^[5], 作为润滑油脂添加剂呈现出了

良好的抗磨减摩和承载性能^[6-8].

与此同时, 具有层状结构的二硫化钼 (MoS₂) 也是一类重要的润滑油极压抗磨剂. 由于层与层之间只有微弱的范德华力, 因而具有良好的润滑性能, 其发展已有 50多年的历史, 也是应用最广泛的固体润

滑剂之一^[9-11]。近年来,有关二硫化钼作为润滑油极压抗磨剂的摩擦学特性研究也有相关报道^[12-14],研究结果表明,MoS₂易发生摩擦化学反应并在钢球磨损表面形成含氧化钼的沉积膜。

在本课题组的前期工作中,对含稀土的极压添加剂^[15-17]和上述两类润滑油极压抗磨剂^[18-19]进行了详细的研究,研究结果表明,二烷基二硫代磷酸吡啶(PyDDP)作为修饰剂时制备的表面修饰纳米硼酸镧和纳米二硫化钼微粒均具有较好的摩擦学性能,但前者的减摩性能较差,后者的承载能力较差。为了兼顾两方面的性能,本工作将两者复配制成PyDDP表面修饰纳米硼钼剂,希望在不降低材料承载能力的前提下提高减摩性能,并采用多种表征方法对材料的结构和极压抗磨性能进行了研究。

1 实验方法

1.1 表面修饰剂的制备

二烷基二硫代磷酸吡啶(PyDDP)的制备分三个步骤进行:①在惰性介质和氮气存在的条件下,五硫化二磷与醇反应生成二烷基二硫代磷酸(HDDP);②二烷基二硫代磷酸与吡啶反应,生成二烷基二硫代磷酸吡啶;③重结晶,提纯所得产物,得到高纯度的PyDDP。具体制备步骤为:称取27g十八醇溶于80℃的100mL苯溶剂中,并加入6.39g P₂S₅,恒温反应3h,用醋酸铅试纸检验有无硫化氢气体放出,待五硫化二磷与十八醇完全反应后,趁热过滤,除去未反应的五硫化二磷,获得生成的中间体HDDP。在HDDP溶液中加入5.93g吡啶,在恒温60℃的条件下反应0.5h,冷却后有大量白色晶体析出。经过过滤及在无水乙醇中重结晶后,即得到十八烷基二硫代磷酸吡啶盐(PyDDP)。

1.2 PyDDP表面修饰纳米硼钼剂的制备

参照文献[18]的方法,并适当延长反应时间(研究表明,延长时间可以获得更加稳定的结构和更加优异的极压性能),制备PyDDP表面修饰纳米硼酸镧。具体步骤为:在醇-水混合溶剂中加入15g PyDDP,在80℃的条件下恒温100min至溶液无色透明,然后加入0.75mol/L的硼酸钠水溶液,恒温30min后,在搅拌条件下缓慢滴加0.5mol/L的硝酸镧无水乙醇溶液,溶液变混浊直至有胶状沉淀出现,滴加完毕后,反应继续进行3h,趁热过滤后用热醇-水混合溶液洗涤沉淀,将所得沉淀在60℃下真空干燥48h,即得PyDDP表面修饰纳米硼酸镧粉末。

PyDDP表面修饰纳米二硫化钼的制备工艺参考文献[19]进行,二硫化钼的制备采用直接法,并且

整个反应过程在氮气保护的条件下进行。在搅拌和恒温80℃的条件下,将0.5mol/L的盐酸羟胺水溶液加入到0.01mol/L的钼酸钠水溶液中,溶液颜色逐渐加深,恒温反应1h后,逐滴滴加溶于热无水乙醇的PyDDP溶液,直到溶液变成蓝紫色。加入2mol/L的Na₂S水溶液,继续反应2h,降温到60℃。在强搅拌的条件下加入22mL 1mol/L的稀硫酸,继续反应2h,生成大量的深蓝色沉淀。冷却到室温,将沉淀过滤,并用去离子水洗涤,真空干燥48h,即得PyDDP表面修饰纳米二硫化钼粉末。

将PyDDP表面修饰纳米硼酸镧粉末和PyDDP表面修饰纳米二硫化钼粉末按质量比1:1混合均匀,即得到PyDDP表面修饰纳米硼钼剂。

1.3 PyDDP及表面修饰纳米硼钼剂的表征

采用美国Nicolet公司MAGNA-R750型傅立叶红外光谱仪进行材料化学结构分析,分辨率4个波数,扫描次数10次;采用日本理学公司D/max-rB转靶X射线衍射仪对表面修饰纳米硼钼剂的晶体结构进行表征,测试条件为:Cu阳极,石墨单色器,电压:45kV,电流:50mA,狭缝:DS1°,SS1°,RS0.15mm;采用日本电子株式会社JEM-2010型透射电子显微镜(TEM)观察粒子表面形貌。

1.4 PyDDP表面修饰纳米硼钼剂的极压性能研究

采用四球试验,考察PyDDP修饰纳米硼钼剂的摩擦学特性,试验机为SQ-III型摩擦学试验机,钢球为符合国标GB/T 308-84规定的φ12.7mm的一级钢球,测试按国标GB/T 12568-90方法进行。四球试验后,以石油醚清洗钢球,采用日本日立公司S-4700型扫描电子显微镜(SEM)观察蚀球表面形貌,并进行EDXA分析;采用PHI5700型X射线光电子能谱仪研究蚀球表面元素的化学环境。X射线源为A Kα(hν=1486.6eV),分辨率为0.8eV,分析室真空度为9.3×10⁻⁸Pa。

2 结果与讨论

参考文献[18-19],制备了表面修饰剂PyDDP,经对PyDDP的结构进行表征,并与以往工作进行对照,确定所合成制备的物质为PyDDP。

2.1 PyDDP表面修饰纳米硼钼剂的表征

图1是PyDDP表面修饰硼钼剂的XRD图谱,可以看出,衍射主峰出现位置与JCPDS标准卡片数据大致相符,说明PyDDP表面修饰硼钼剂是由硼酸镧和二硫化钼两种晶体组成,修饰剂PyDDP并未对晶体结构产生影响。利用Scherer公式计算得到,

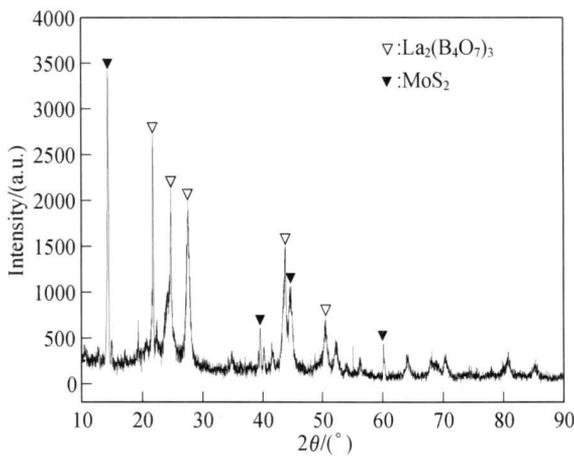


图 1 PyDDP 表面修饰硼钼剂的 XRD 谱图

Fig 1 XRD pattern of PyDDP surface modified borate and molybdenum agent

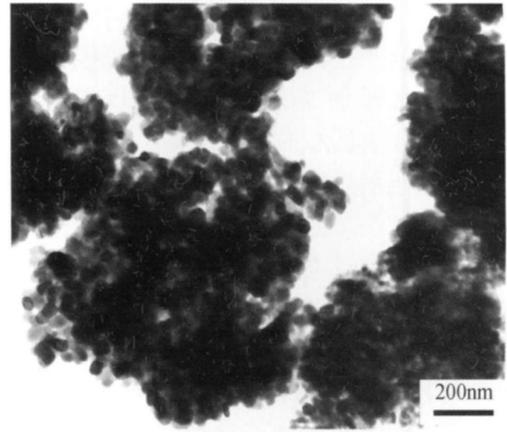


图 2 PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂的 TEM 照片

Fig 2 TEM image of PyDDP surface modified borate and molybdenum agent

PyDDP 表面修饰硼酸镧和二硫化钼微粒的粒径分别为 47nm 和 32nm, 说明在本实验条件下, 制备了 PyDDP 表面修饰剂纳米硼钼剂。

PyDDP 表面修饰硼钼剂的 TEM 照片如图 2 所示, 可以看出, PyDDP 表面修饰硼钼剂的粒径范围为 30~ 50nm, 这一结果也说明所制备硼钼剂的粒径在纳米范围内, 这一结果与 XRD 的结果一致。

2 2 PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂的极压性能研究

2 2 1 四球实验测试结果

根据前期研究成果^[18-19], 当采用 150DS 矿物油作为基础油时, PyDDP 表面修饰纳米硼酸镧和纳米二硫化钼微粒的添加量均为 1% 时具有最好的极压抗磨性能, 因此, 选择添加量为 1% 的 PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂做四球实验, 结果如表 1 所示。

表 1 四球实验测试结果
Table 1 The results of four ball experiment

Sample	Load/kg	The diameter of worn surface/mm				Equalize diameter /mm	P_B /N
		d_1	d_2	d_3	d_b		
No additives	19	0.250	0.270	0.250	0.257	0.27	549
	38	0.330	0.340	0.330	0.333	0.34	
	56	0.380	0.390	0.390	0.387	0.39	
	61	-	-	-	-	0.40	
1.00% PyDDP surface modified nano lanthanum borate	61	0.395	0.395	0.390	0.393	0.40	804
	66	0.400	0.413	0.400	0.404	0.41	
	71	0.420	0.419	0.420	0.419	0.42	
	76	0.429	0.427	0.426	0.427	0.43	
	82	0.439	0.445	0.438	0.441	0.44	
1.00% PyDDP surface modified nano molybdenum disulfide	61	0.370	0.385	0.380	0.378	0.40	745
	66	0.390	0.390	0.400	0.393	0.41	
	71	0.410	0.408	0.415	0.411	0.42	
	76	0.423	0.418	0.422	0.421	0.43	
	82	-	-	-	-	0.44	
1.00% PyDDP surface modified borate and molybdenum agent	61	0.380	0.375	0.385	0.38	0.40	804
	66	0.412	0.405	0.405	0.407	0.41	
	71	0.415	0.415	0.401	0.413	0.42	
	76	0.420	0.423	0.425	0.423	0.43	
	82	0.432	0.437	0.433	0.434	0.44	
88	-	-	-	-	0.45		

表中 d_1 、 d_2 、 d_3 表示四球实验中发生点磨损的三个钢球的磨斑直径, d_b 表示三个钢球磨斑直径的平均值, 用于表征添加剂的减摩性能; P_B 表示最大无卡咬负荷, 用于表征添加剂的极压性能. 从表 1 可以看出, 添加极压剂后的基础油, 其 P_B 值均有大幅度提高, 说明几种添加剂均具有良好的摩擦学性能. 将 PyDDP 表面修饰纳米硼酸镧和纳米二硫化钼的数据相比较可知, 前者 P_B 值较高, 说明 PyDDP 表面修饰纳米硼酸镧具有较好的极压性能, 而后者磨斑直径较小, 说明 PyDDP 表面修饰纳米二硫化钼具有较好的减摩性能. PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂与两者相比, 其极压性能与表面修饰纳米硼酸镧相当, 磨斑直径与表面修饰纳米二硫化钼相当, 说明 PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂兼顾了两者的优点, 这是由于 PyDDP 表面修饰纳米硼酸镧在较低浓度下就具有较高的极压性能, 所以 P_B 值没有降低, 而 PyDDP 表面修饰纳米二硫化钼能将部分滑动摩擦转变为滚动摩擦, 因而磨斑直径大幅度减小. 表 1 数据表明 PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂具有更好的摩擦学性能, 有着广泛的应用前景.

2.2.2 蚀球表面形貌和元素分析

添加极压剂和不添加极压剂条件下的蚀球磨斑表面形貌如图 3 所示, 蚀球表面元素分析结果如图 4 所示.

从图 3 可以看出, 不添加极压剂的蚀球磨斑表面的犁沟很深, 擦伤程度较大, 说明基础油的极压性能较差. 添加 PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂后, 蚀球磨斑形状规整, 犁沟相对较浅, 说明其表面的擦伤程度较轻, 磨斑直径较小.

从图 4 可以看出, 与无添加剂的基础油润滑蚀球的磨斑表面元素分析结果(图 4(a))相比较, 添加了 PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂基础油润滑蚀球的磨斑表面(图 4(b))存在 La、Mo、S、P 四种元素. 通常有机钼添加剂的作用机理是由于表面粗糙度的改善和形成边界润滑膜. 在摩擦条件下, 有机钼与基体微突体凸峰反应生成 FeS 、 $FePO_4$ 等, 填充表面凹谷, 使表面光滑. MoS_2 层状结构的低剪切强度也是有机钼减摩机理的主要原因之一. 但表面修饰纳米二硫化钼的润滑机理不仅如此, 表面修饰纳米二硫化钼还存在一种“滚珠轴承作用”, 它能够将滑动摩擦部分转变为滚动摩擦, 所以能够减小磨斑直径. 这一结果说明硼钼剂的极压作用效果是 PyDDP 修饰纳米硼酸镧和纳米二硫化钼微粉共同作用的结果.

采用 XPS 对蚀球磨斑表面元素进行了表征. 钢球磨斑表面 O、Fe、B 和 La 元素的 XPS 谱图如图 5 所示. 由于 Mo 元素的信号非常弱, 无法分辨结合能谱与噪音, 故未给出.

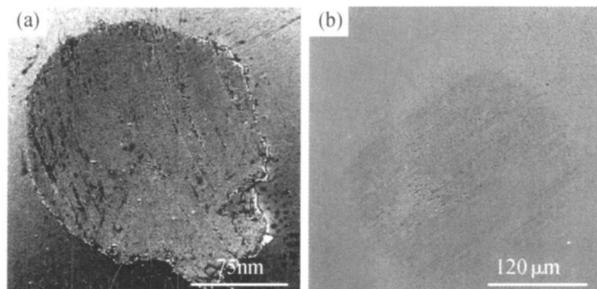


图 3 蚀球磨斑表面形貌

Fig 3 Micrographs of the worn surface of the steel ball
(a) Lubricated with base oil (b) Lubricated with base oil containing borate and molybdenum agent

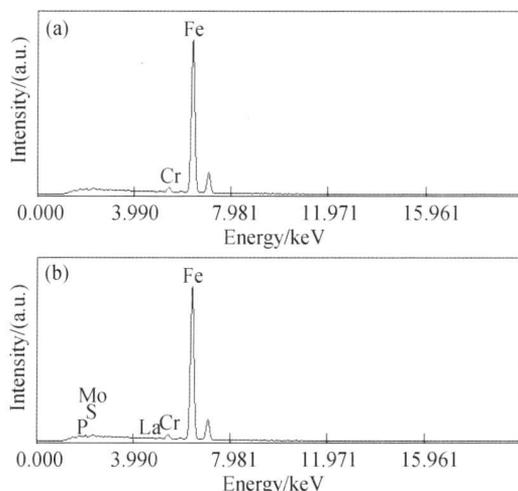


图 4 蚀球磨斑表面元素分析结果

Fig 4 EDXA analyses of elements on the worn surface of the steel ball
(a) Lubricated with base oil (b) Lubricated with base oil containing borate and molybdenum agent

从图 5(a)看出, O_{1s} 的谱峰出现在 531.9 eV, 与 -2 价氧元素的标准数据大致相符, 说明氧元素以 -2 价形式存在. 从图 5(b)看出, 在结合能 707~710.5 eV 间出现了铁的谱峰, 说明蚀球表面不仅含有铁元素 ($E_B = 706.4$ eV), 而且在润滑条件下摩擦副表面发生摩擦化学反应生成了含 FeO/Fe_2O_3 ($E_B = 709.4 \sim 710.8$ eV) 及 Fe_3O_4 ($E_B = 710.3$ eV) 的铁的氧化物膜. 铁元素谱峰不明显说明摩擦表面已经形成了有效的润滑物膜. B_{1s} 的特征谱峰为 188 eV, 图 5(c)所示的 B_{1s} 的电子结合能为 192.5 eV, 说明 B 元素是以氧化物即 B_2O_3 的形式存在于摩擦表面. 从图 5(d)中可以看出, 在 838.2 eV 处出现了镧的谱峰, 而元素镧的特征谱峰为 832 eV, La_2O_3 的特征谱峰为 836 和 852 eV, 显然在蚀球表面经摩擦反应生成了镧的氧化物. 一般情况下, 金属表面通过硼元素和稀土元素扩渗进行改性的摩擦化学反应在 500~600°C 即可发生^[20], 而在摩擦条件下, 蚀球表面温度可达 800°C 以上^[21], 说明完全具备了发生上述磨擦

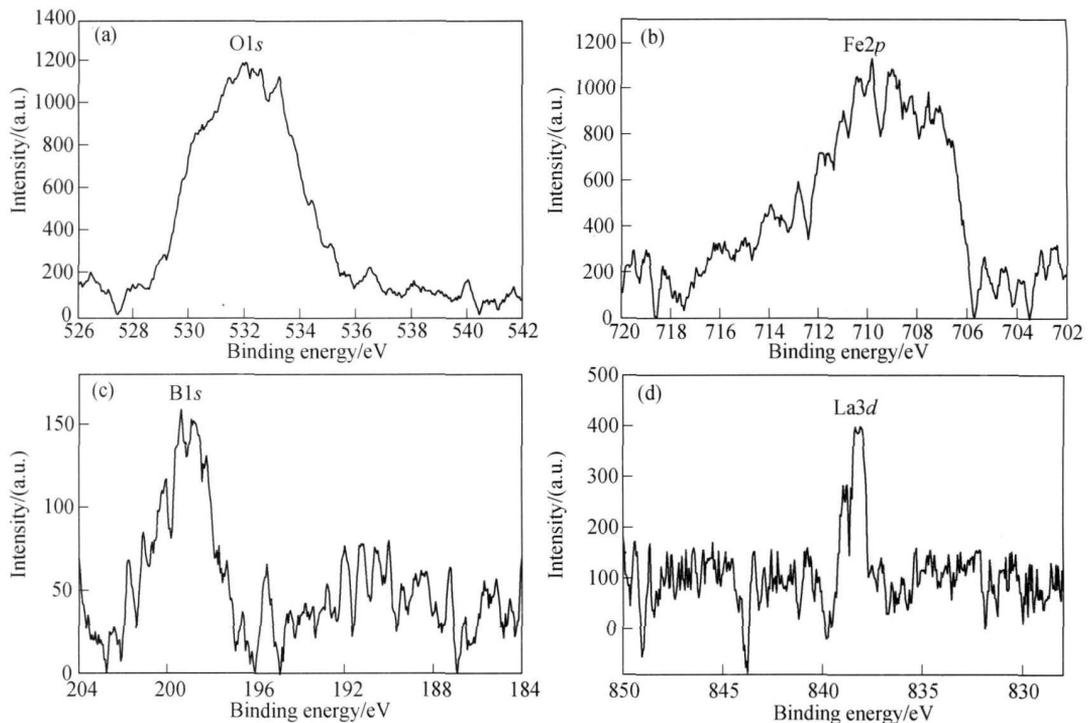


图 5 含硼钼剂基础油润滑的钢球磨斑表面 Fe、O、B 和 La 的 XPS 谱图

Fig 5 XPS spectra of O, Fe, B and La elements on worn surface lubricated with base oil containing borate and molybdenum agent

化学反应的热力学条件, 此外依据温度对化学反应速度的影响, 在此条件下, 摩擦化学反应速度发生的很快。

通过以上分析可知, PyDDP 表面修饰硼钼剂在摩擦条件下发生化学反应, 在摩擦副表面生成氧化铁、三氧化二铁、氧化硼及氧化钼等无机物组成的化学反应膜, 从而具有良好的润滑作用。

3 结论

1) 以二烷基二硫代磷酸吡啶 (PyDDP) 为表面修饰剂, 合成了粒径在 30~50nm 之间的 PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂, 有机表面修饰层的存在有效阻止了微粒的团聚。

2) 摩擦学性能测试结果表明, PyDDP 表面修饰纳米硼钼剂可以在不降低添加剂极压性能的条件下, 大幅度减小磨斑直径, 具有较好的极压抗磨性能。

3) 蚀球磨斑表面元素分析结果表明, 起润滑作用的是 La、B、O、Mn、S、P、Fe 等活性元素, 其可以在摩擦副表面发生化学反应生成无机化学反应膜, 这是具有良好的润滑作用的主要原因。

参考文献:

- [1] Yan C, Jiao L, Guo C. *Journal of Rare Earths*, 2008, **10**(5): 213-218
- [2] 罗勇新, 吴茂英, 李慧芝. *辽宁化工*, 2007, **14**(3): 135-141
- [3] Liu J, Yang S, Wang J, et al. *Wear*, 2001, **249**(12): 1070-1076
- [4] Zhang Z, Yu L, Liu W, et al. *Wear*, 2002, **252**(5): 394-400
- [5] 许军舰, 张庆敏, 金钟, 等. *无机化学学报*, 2006, **22**(8): 1041-1047.
- [6] Hu Z, Dong J, Chen G, et al. *Wear*, 2000, **243**(1): 43-47.
- [7] Chen B, Fang J, Wang J, et al. *Journal of Rare Earths*, 2008, **26**(4): 590-593.
- [8] Lin J, Huang Y, Zhang J, et al. *Materials Letters*, 2007, **61**(7): 1596-1600.
- [9] Bouchet M, Martin J, Mogné T, et al. *Wear*, 2005, **258**(11/12): 1643-1650.
- [10] Cizaire L, Vacher B, LeMogne T, et al. *Surface and Coating Technology*, 2002, **160**(2/3): 282-287.
- [11] 张文钰. *中国钼业*, 2006, **30**(5): 3-7
- [12] Ye Y, Chen J, Zhou H. *Surface and Coatings Technology*, 2009, **203**(9): 1121-1126
- [13] 沃恒洲, 胡坤宏, 胡献国, 等. *摩擦学学报*, 2004, **24**(1): 33-37
- [14] Farr J P G. *Wear*, 1975, **35**(1): 1-22
- [15] 冯玉杰, 田言, 孙晓君, 等. *中国稀土学报*, 2002, **20**(3): 207-210.
- [16] 冯玉杰, 孙丽欣, 孙晓君, 等. *哈尔滨工业大学学报*, 2002, **34**(3): 324-328.
- [17] Tian Y, Ren N, Feng Y. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2004, **11**(1): 34-37
- [18] 田言, 任南琪, 李培志, 等. *材料科学与工艺*, 2008, **16**(6): 768-772.
- [19] 田言, 任南琪, 冯玉杰. *科技导报*, 2007, **25**(7): 26-32
- [20] 许越, 韦永德, 宋成璞. *中国稀土学报*, 1993, **11**(1): 52-55
- [21] 王观民, 张永振, 杜三明, 等. *摩擦学学报*, 2007, **27**(4): 346-351.