



Pb-Sn 合金纳米微粒的液相分散法制备及性能研究

郜学云 赵彦保* 吴志申 肖高峰
(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475004)

关键词: 合金纳米微粒; 液相分散; 润滑油添加剂; 摩擦学性能

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0839-04

Pb-Sn Nanoparticles: Preparation by Liquid Phase Dispersion and Properties

GAO Xue-Yun ZHAO Yan-Bao* WU Zhi-Shen XIAO Gao-Feng
(Key Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng, Henan 475004)

Abstract: In the presence of stearic acid, the surface modified Pb-Sn alloy nanoparticles were prepared through the liquid phase dispersion method in liquid paraffin. The morphologies and structures of the material were characterized by TEM, XRD, DTA and TG. The results indicate that the samples have an average diameter of 20 nm, with Pb-Sn structure and oxide shell, and have at least 12% organic covered layer. The tribology test indicates that, when the concentration of Pb-Sn alloy nanoparticles as additives in lubricating oil is between 0.25%~0.75%, the improved tribological properties are achieved.

Key words: alloys nanoparticle; liquid phase dispersion; additives in lubricating oil; tribological property

铅基合金是一种非常重要的低熔点金属材料,它广泛应用于高档焊料、电池电极、防护涂层、固体润滑及薄膜润滑等领域^[1-6]。对于合金纳米微粒的制备通常是采用金属盐液相共还原或金属有机化合物热分解的方法^[7],但是这些化学法所使用的试剂通常比较昂贵,甚至有些试剂具有较大的毒性,因此大大限制了这类合金纳米材料的研究与应用。

液相分散法是近年来发展起来的一种制备纳米产品的新方法^[8-11]。它是通过剪切或超声等手段在溶剂中直接分散金属液滴,使之纳米化,是实现低熔点金属纳米晶表面结构与性质控制的有效手段,在表面修饰剂存在的条件下分散低熔点金属纳米晶,可以实现金属纳米晶的原位修饰,从而达到在油性介质或水性介质中的稳定分散。相对于多元合金纳米微粒^[12],Pb-Sn 二元合金纳米微粒的研究还

非常有限。本工作主要以 Pb、Sn 为原料,通过液相分散来制备 Pb-Sn 合金纳米微粒,同时采用 TEM、XRD 和 TG 等手段对样品的结构和性能进行了表征。并在四球摩擦试验机上考察了其在液体石蜡中作为润滑油添加剂的摩擦学性能。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

DHT 型搅拌恒温电热套(山东省滕城永兴仪器厂)、L-600 台式低速自动平衡离心机(湘仪离心机仪器有限公司)、KQ218 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

硬脂酸为分析纯(郑州化学试剂二厂)、三氯甲烷为分析纯(天津市富宇精细化工有限公司)、液体石蜡为化学纯(天津市德恩化学试剂有限公司)、Pb

收稿日期:2008-02-18。收修改稿日期:2008-03-24。

国家自然科学基金(No.20671029, 50701016)、河南省杰出青年基金(No.0612002900)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaoyb902@henu.edu.cn; Tel: 13839981034

第一作者: 郜学云, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 低熔点合金纳米微粒的制备。

粒为分析纯不少于 99.9%(上海第二冶炼厂)、Sn 粒为分析纯不少于 99.9%(天津石英钟厂霸州市化工分厂)。

1.2 Pb-Sn 合金纳米微粒的制备

取 40 mL 液体石蜡、0.381 g Pb 粒、0.619 g Sn 粒(依据 Pb-Sn 合金二元共晶相图和合金的宏观偏析规律,Pb-61.9wt% Sn 在整个样品中得到了二元共晶组织)于底部放有搅拌磁子(25×10 mm)的 100 mL 三口烧瓶中混合,加热至 330 ℃,待金属全部熔化后,开始以最大速度搅拌,调节电压,使反应液温度保持在 200 ℃左右,1 h 后加入 0.1 g 硬脂酸,再反应 8 h 后停止搅拌,撤去热源,反应液自然冷却至室温,反应液在 3000 r·min⁻¹ 的条件下离心 5 min,弃去上层清液,然后向沉淀中加入适量氯仿,超声分散 3 min,再离心分离,重复 3 次,最后将所得样品放在玻璃干燥器中自然干燥得到 Pb-Sn 合金粉末。

1.3 表征

TEM 照片在日本 JEOL 公司 JEM 100CX-II 型透射电子显微镜上采集,加速电压 100 kV;SEM 照片在日本 JEOL 公司 JSM5600LV 型扫描电子显微镜上采集,加速电压 20 kV;XRD 测试是在 PhilipX'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,荷兰 Philip 公司)上进行的,采用 Cu K α 发射源, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,工作电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围(2 θ)0°~90°;热分析 DTA-TG 曲线是样品在空气气氛、10 ℃·min⁻¹ 升温速率条件下在 EXSTAR6000 热分析仪器上进行的;摩擦学性能表征在 MRS-10A 四球摩擦试验机上进行,所用钢球的直径为 12.7 mm,硬度为 HRC 64-66,试验条件为室温,转速 1450 r·min⁻¹,试验时间 30 min。

2 结果与讨论

2.1 Pb-Sn 合金纳米微粒的形貌分析

图 1 是所制备的 Pb-Sn 合金样品的 SEM 和 TEM 电镜照片。从电镜照片上可以看出未加修饰剂的 Pb-Sn 合金(a)微粒尺寸比较大,约为 5 μm ,分布比较宽,添加修饰剂后的 Pb-Sn 合金(b)微粒的平均粒径约为 20 nm,且形貌均一,颗粒分散性良好,无明显团聚。这种均一形貌和良好的分散性是由于在制备过程中所加的修饰剂在起作用,硬脂酸包覆在合金纳米微粒表面,增加了液滴在溶剂中的分散稳定性,并能在一定程度上阻止金属液滴间的熔合,使之单分散,形貌均一。表面修饰层的形成降低了

微粒间的硬团聚,使之呈现良好的分散性。

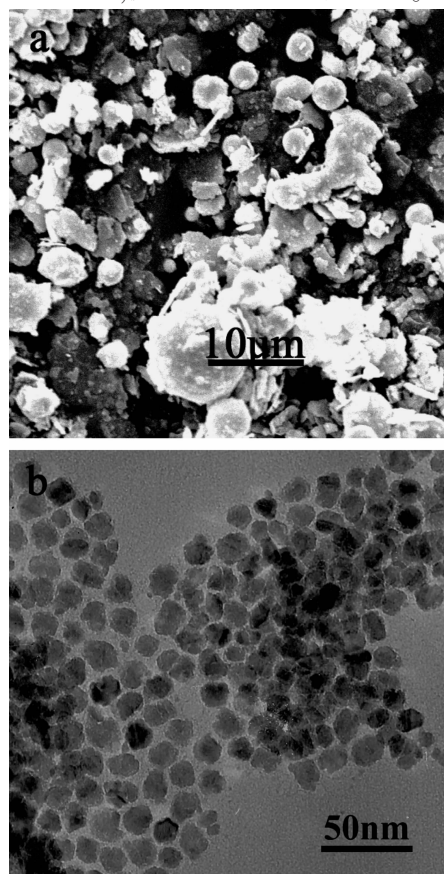


图 1 Pb-Sn 合金样品的 SEM(a 未加修饰剂)和 TEM(b 加修饰剂)图

Fig.1 SEM (a, without modifier) and TEM (b, with modifier) images of Pb-Sn alloy samples

2.2 Pb-Sn 合金纳米微粒的 XRD 分析

图 2 为 Pb-Sn 二元合金粉末的 XRD 图。为了便于分析,我们给出了 Pb(b)、Sn(c)单质的 XRD 图。图 a 中所示的衍射峰包含了 Pb、Sn 两种金属单质所有的衍射峰,说明所形成的合金为共晶。另外,除了

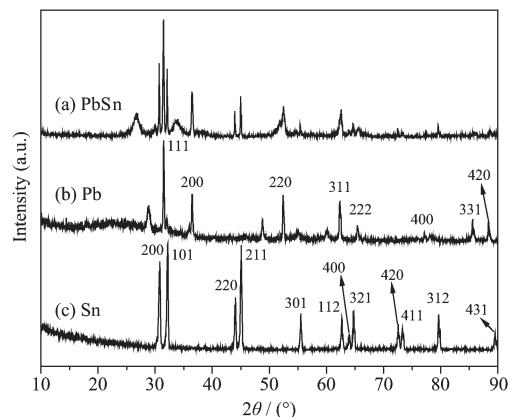


图 2 Pb-Sn 合金纳米微粒的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Pb-Sn alloys

Pb、Sn 的衍射峰外,样品在 26.589° 、 33.877° 出现了 2 个衍射峰,它们分别对应菱形 SnO_2 的(110)、(101)晶面,说明微粒表面形成了 Sn 的氧化层。结合图 3 DTA 曲线上只有一个吸热峰,并没有金属单质的吸热峰,这表明所得产物是一种 Pb-Sn 二元共晶合金。

2.3 Pb-Sn 合金纳米微粒的 DTA-TG 曲线

图 3 是样品 Pb-Sn 的热分析曲线,从 DTA 曲线可以看出样品在 Sn 的熔点 231°C 和 Pb 的熔点 327°C 没有吸热峰,而在 183°C 出现一吸热峰,证明样品中的 Pb 和 Sn 不是简单的混合存在的,而是合金形式存在, 183°C 正好和 Pb-Sn 二元共晶合金的熔点一致,说明形成了 Pb-Sn 二元合金, 183°C 的峰比较弱,这可能与合金微粒的粒径为纳米尺寸有关。从 TG 曲线上可以看出样品在 470°C 以前有一个明显的失重过程,相应的 DTA 曲线显示明显的放热反应,说明该过程是合金纳米微粒表面氧化脱附有机物的过程;在表面有机修饰层脱附的同时,纳米微粒表面可能发生部分氧化从而使样品有增重的趋势;由于氧化增重量较小,所以样品表现为失重过程,总失重约为 12%,表明至少有 12% 的有机物(硬脂酸、液体石蜡溶剂分子) 包覆在 Pb-Sn 合金纳米微粒表面;样品在 470°C 以后有一个明显的增重过程,该过程是金属失去表面保护后的氧化增重阶段。

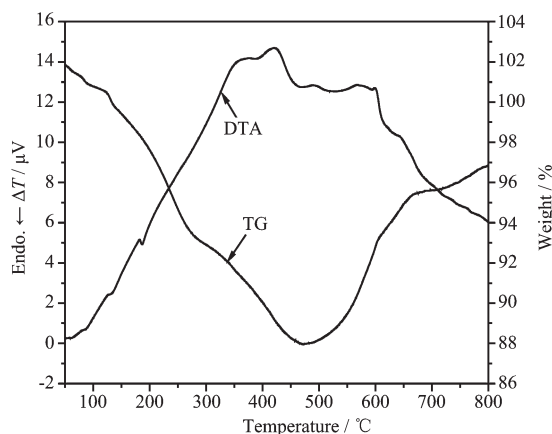


图 3 Pb-Sn 合金纳米微粒的 DTA-TG 曲线

Fig.3 DTA-TG curves of Pb-Sn alloys nanoparticles

2.4 Pb-Sn 合金纳米微粒的摩擦学性能

图 4 是 Pb-Sn 合金纳米微粒用作润滑油添加剂,在固定载荷 300 N 下,钢球的磨斑和摩擦系数与添加剂浓度的关系曲线。在 300 N 载荷下,不加添加剂时,钢球磨斑直径为 0.64 mm,添加 Pb-Sn 合金纳米微粒以后,磨斑直径随添加浓度的增加呈现出减小的趋势,在 0.75% 时磨斑直径达到最小;这与摩

擦系数随添加浓度的变化趋势有所不同。一般认为纳米微粒添加剂对润滑体系的减摩性能产生两种相反的效应。一方面,纳米微粒通过在摩擦副接触表面沉积可起有效的承载作用,从而使摩擦系数降低;另一方面,纳米微粒进入润滑油膜可以破坏润滑油膜的完整性,引起油膜局部扰动,使摩擦系数增大。这种双重效应在 Pb-Sn 合金纳米微粒用作润滑油添加剂中体现得非常明显。从图 4 可见,含合金纳米微粒的基础油的减摩性能明显优于纯基础油,当添加剂含量较低时,其减摩作用较为明显,提高添加浓度在一定程度上有利于改善基础油的抗磨性能。Pb-Sn 二元合金纳米微粒添加剂的作用机理还有待于进一步研究。

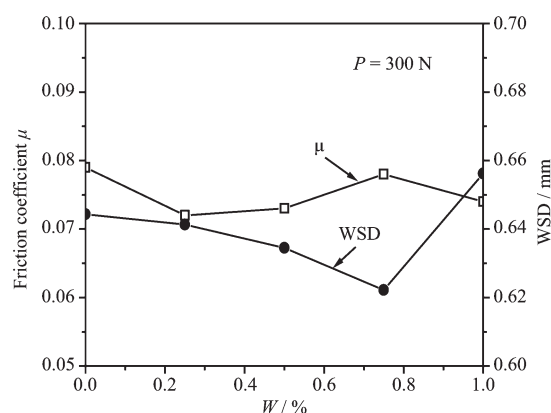


图 4 摩擦系数和磨斑直径与添加剂质量分数的关系曲线

Fig.4 Friction coefficient and wear scar diameter versus additive concentration

3 结 论

以液体石蜡为反应介质,Pb、Sn 单质颗粒为原料,硬脂酸为修饰剂,通过液相分散法制备了 Pb-Sn 合金纳米微粒。该合金纳米微粒的粒径均一,形貌可控,所制备的 Pb-Sn 合金纳米微粒作为添加剂能够在一定程度上改善液体石蜡的减摩抗磨性能。

参考文献:

- [1] Sun B, Feng X M, Zou X W, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2005**,**191**:175~180
- [2] Plevachuk Y, Sklyarchuk V, Yakymovych A, et al. *J. Alloys Compd.*, **2005**,**394**:63~68
- [3] Shervedani R K, Isfahani A Z, Khodavisy R, et al. *J. Power Sources*, **1997**,**66**:107~113
- [4] Zhang L L, Tu J P, Wu H M, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2007**,

- 454~455**:487~491
- [5] Wu Y Y, Tsui W C, Liu T C. *Wear*, **2007**,**262**:819~825
- [6] ZHANG Li-Li(张俐丽), TU Jiang-Ping(涂江平), ZHANG Sheng-Cai(张升才), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(9):1591~1594
- [7] DONG Guo-Jun(董国君), ZHANG Jie(张杰), ZHANG Mi-Li(张密林). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(9):1407~1411
- [8] Zhao Y B, Zhang Z J, Dang H X. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:7574~7576
- [9] Zhao Y B, Zhang Z J, Dang H X. *Mater. Sci. Eng. A*, **2003**, **359**:405~407
- [10] ZHAO Yan-Bao(赵彦保), ZHANG Zhi-Jun(张志军), WU Zhi-Shen(吴志申), et al. *Chin. J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **2004**,**2**:171~174
- [11] Xiao G F, Zhao Y B, Meng X L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2007**,**437**:329~331
- [12] CHENG Hong-Jie(陈洪杰), LI Zhi-Wei(李志伟), WU Zhi-Shen(吴志申), et al. *Tribology (Mocaxue Xuebao)*, **2005**,**25**(2):169~172