

超声辅助制备表面修饰纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 及表征

丁士文* 徐向伟 丁 宇 贾 光 王占辉

(河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002)

摘要: 纳米材料的制备及其应用于润滑油摩擦性能研究, 对于改善油品的性能和延长设备的使用寿命具有重要的意义。首次采用超声辅助法合成了球型、粒径分布均匀的纳米硼酸钙润滑油添加剂并对其进行表征。XRD 结合热分析发现样品在室温下为非晶态, 750 °C 结晶, 且原料配比对晶态没有影响。SEM 和 TEM 分析证明在超声波辅助下可以得到 50 nm 的超微粒子, 而不用超声波的样品粒径为 200~300 nm。在超声和搅拌下将 2% 的添加剂均匀分散在润滑油中, 得到成品油。静置观察评价了润滑油的分散性和稳定性。在重负荷车辆与工业齿轮油中试验检验了润滑油的润滑性能。结果表明, 纳米硼酸钙添加剂具有良好的分散性、稳定性和抗磨减摩性能。

关键词: 纳米材料; 制备; 硼酸钙; 润滑油添加剂; 超声辅助

中图分类号: O485; O614.23+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1575-05

Ultrasound-Assisted Preparation and Characterization Surface Modified Nano- $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$

DING Shi-Wen* XU Xiang-Wei DING Yu JIA Guang WANG Zhan-Hui

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: The preparation and application in lubricating oil of nanomaterials is of significance to improve the performance of oil and extend the mechanical service life. In this paper, the uniform and well-dispersed spherical calcium borate nanoparticles as lubricating oil additives have been prepared by ultrasound-assisted method for first time, and characterized by XRD, SEM, TEM and TG/DTA. The XRD and TG/DTA results show that the samples exist in amorphous state at room temperature and crystalline at 750 °C. The ratio of raw materials has no effect on the crystal phase. SEM and TEM images indicate that the calcium borate particles with diameters of 50 nm and 200~300 nm can be synthesized with and without ultrasound-assisted method, respectively. The product oil can be obtained by dispersing 2% of additives into lubricating oil under ultrasonication and agitation. The dispersion and stability of lubricants were characterized by standing observation. The performance of lubrication oil was examined by heavy-duty vehicles and industrial gear oil test. The results show that the as-obtained nanosized calcium borate additive exhibit excellent dispersion, stability and anti-wear friction properties.

Key words: nanomaterials; preparation; calcium borate; lubricating oil additive; ultrasonic assistance

纳米材料被誉为“21 世纪最有前途的材料”, 在改造传统材料方面蕴涵着巨大潜力。而纳米材料在润滑领域的研究与应用推动着先进润滑材料与技术的发展, 为研究材料的摩擦磨损、设计与发展先进润滑材料提供了新的途径^[1-2]。伴随着人类社会向

前发展, 现代的机械设备正向高速、高载荷、高温高压等方向发展, 这就对设备的润滑性能提出了更高要求。由于传统的润滑油膜使设备常常处于边界润滑状态, 难以承担全部载荷而使设备损害, 所以必须引入新型高性能润滑油添加剂(质量分数 1%-2%)来

收稿日期: 2012-01-05。收修改稿日期: 2012-03-10。

国家自然科学基金(No.20806018)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dingsw@hbu.edu.cn

改善油脂性能^[3]。然而,传统添加剂大多含有 S、P、Cl 等元素,并依靠这些活性元素生成熔点高、摩擦系数低的摩擦反应膜来达到减摩抗磨作用,这些添加剂不仅在制备和使用过程中对环境造成污染,而且所含的活性元素可导致汽车尾气减排所用的三元催化剂中毒^[4]。得益于纳米科学技术的快速发展,新型润滑油添加剂的研制开发取得了长足进展,纳米润滑材料作为全新的润滑材料体系已显示出优越和独特的性能。其中纳米硼酸盐润滑油添加剂具有良好的极压、抗磨及减摩性能(尤其在低运动黏度下的极压抗磨性能更好),优良的热氧化稳定性能、防腐性能、密封适应性,而且无毒无味,有一定的生物降解性等特点,而被广泛用于齿轮润滑,表现出了巨大的节能降耗和环境保护潜力^[5-10]。在纳米微粒的制备上,液相分散是近年来发展起来的一种比较实用的方法^[11-14],超声波也已经被用在纳米材料的制备上^[15-17]。本文采用简单易行的超声辅助化学沉淀法制备出油酸修饰的纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 添加剂,并初步考察了纳米添加剂在润滑油中的分散稳定性和作为润滑油添加剂的抗摩擦性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

CaCl_2 , 硼砂, 油酸, 石油醚, 乙醇和表面活性剂 (CTAB) 等均为分析纯试剂。主要仪器有德国 D8-ADVANCE X-射线衍射仪, 日本 JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜, SRJX-4-10 程序式马弗炉, DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱、BRANSON-BUT-2030-25-06 型超声波发生器以及多功能调速搅拌器等。

1.2 油酸表面改性纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 添加剂的制备

分别将无水 CaCl_2 和硼砂 ($n_{\text{B}}:n_{\text{Ca}}=3:1$) 溶解在乙醇和水的混合溶剂中, 在超声和搅拌下将二者混合, 室温下反应 30 min, 再加入含一定量有机醚的油酸。充分搅拌反应 20 min 后, 生成的纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 进入油相, 静置使油相和水相分离, 取上层包含白色沉淀的油相, 经适当温度干燥, 即得到油酸表面改性的硼酸钙纳米粒子。按照同样的制备方法, 不加入表面改性剂油酸所得产品即为未经油酸修饰纳米硼酸钙。

1.3 表面改性纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 添加剂的表征

样品物相表征采用 D8-ADVANCE x-射线衍射仪(德国布鲁克)进行, 设置扫描条件为: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射

源; 起始角度 $\sim 20^\circ$; 停止角度 $\sim 45^\circ$; 扫描速度 $\sim 0.06^\circ$; 管电压 $\sim 40 \text{ kV}$; 管电流 $\sim 40 \text{ mA}$; 样品表面形貌表征采用 JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜(日本电子)进行。样品热分析采用北京恒久微机差热天平同步热分析仪 HCT-3, 设置升温区间为 $25\sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 气氛为空气环境。

1.4 含纳米硼酸钙润滑油的制备

在 70°C 水浴中, 将添加剂样品与润滑油按照 2:98(m/m) 混合, 然后再加入一定量的表面活性剂 CTAB, 不断超声并且搅拌下直至添加剂均匀分散在润滑油中。静置观察纳米添加剂在润滑油中的分散性能。

1.5 摩擦学性能测定

所用基础油为 GL-5 车辆齿轮油, 将制备的油酸修饰纳米 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 添加到基础油中, 经超声波分散制成成品油后, 考察其摩擦磨损性能。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 图分析

图 1 所示为未经油酸修饰产品在 100°C 烘干和 800°C 煅烧以及有油酸包覆样品在 100°C 烘干后的 XRD 图。由图 1 中(a)和(b)曲线可以看出, 经油酸处理和未经油酸处理的样品在 100°C 烘干下均未出现明显的衍射峰, 而由图 1 中(c)曲线可以看出, 样品在 800°C 煅烧后出现了明显的衍射峰, 与标准卡片对比, 其衍射峰与 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ (PDF No.15-0551) 完全吻合, 而且没有其他杂质峰出现。由此我们可以判断, 未经焙烧所生成的产物以 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 无定型的形式存在, 即加入到润滑油中充当纳米添加剂的样品为无定型的 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 。

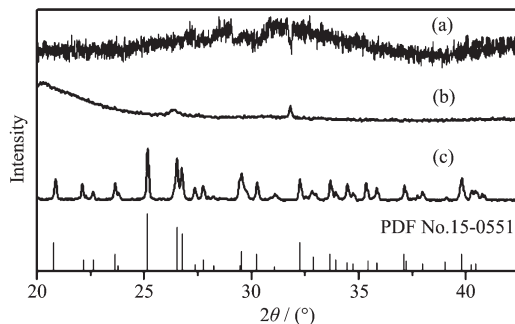


图 1 未经油酸修饰产物 100°C 烘干(a)、经油酸修饰产物 100°C 烘干(b)和 800°C 煅烧(c)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the products without oleic acid dried at 100°C (a), products with oleic acid dried at 100°C (b) and after calcination at 800°C (c)

2.2 样品的形貌分析

图 2、图 3 分别是样品在 100 °C 烘干后的扫描电镜和透射电镜照片。从中可以看出,100 °C 烘干纳米添加剂样品即加入到润滑油中的添加剂颗粒均匀分布,呈球形或类球形,平均粒径约为 50 nm。在图中,没有明显的硬团聚现象,说明油酸有效地阻止了纳米硼酸钙粒子的聚集,改善了其分散性。

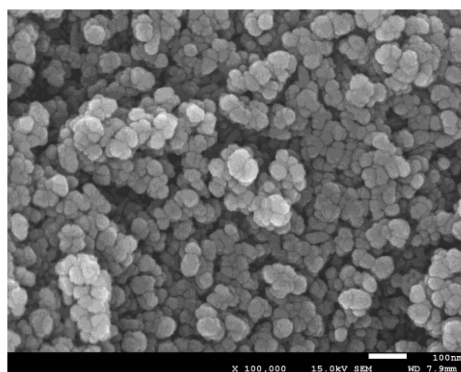


图 2 100 °C 烘干样品的 SEM 图谱

Fig.2 SEM image of samples dried at 100 °C

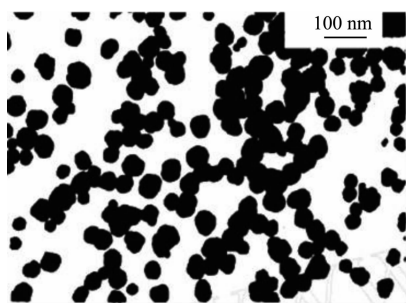


图 3 100 °C 烘干样品的 TEM 图谱

Fig.3 TEM image of samples dried at 100 °C

2.3 样品的热分析

图 4 和图 5 分别是无油酸修饰和有油酸修饰样品的热重-差热曲线。由图 4 可以看出,无油酸修饰的样品在 100 °C 有明显的失重现象,相对应的有一个吸热峰,可以归属为是样品中所携带的游离水挥发所致。在 730 °C 左右有明显的放热峰,而此时没有失重现象出现,与图 1(a)和(c)相比较,说明此放热峰是 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 从非晶态向晶态转变引起的。由图 4 可以看出,与图 3 相同的在 100 °C 的失重也是由吸附水引起的,不同的是伴随 300 °C 至 750 °C 的长放热带,有明显的失重现象,原因是包覆在纳米样品表面的油酸燃烧分解所致。在 750 °C 左右的热重曲线趋于平缓,但仍有明显放热现象,与图 4 中 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 从非晶态向晶态转变引起的放热峰相吻合。

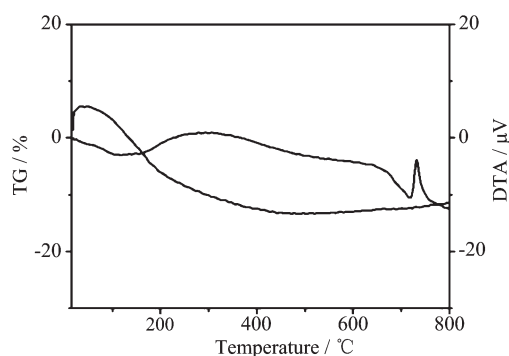


图 4 未经油酸修饰样品的 TG 和 TDA 曲线

Fig.4 TG/DTA curves of unmodified samples by oleic acid

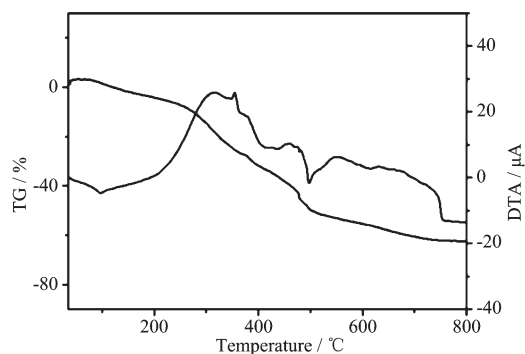


图 5 油酸修饰样品的 TG 和 TDA 曲线

Fig.5 TG/DTA curves of unmodified samples by oleic acid

2.4 样品制备过程中的影响因素

2.4.1 硼钙比对产物形态的影响

为了考察原料配比对产物形态的影响,分别对不同硼钙比反应的样品做了 XRD 分析,见图 6。图 6 是不同硼钙比所的产物在 800 °C 煅烧后所得到的 XRD 图。由图可以看出,800 °C 煅烧后不同硼钙比所得产物的 XRD 图基本相同,与标准卡片对比,其衍射峰与 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ (PDF No.15-0551) 完全吻合,而且没有其他杂质峰出现,所生成的产物为 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 。由

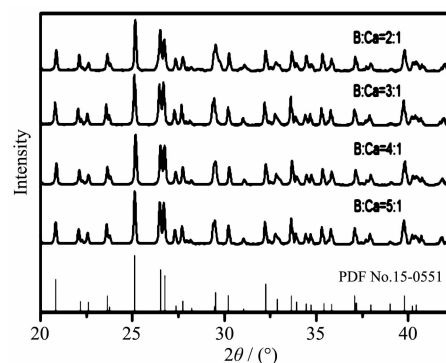


图 6 经过 800 °C 煅烧不同硼钙比所得未加油酸修饰产物的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of different B/Ca proportions derived products without oleic acid calcination at 800 °C

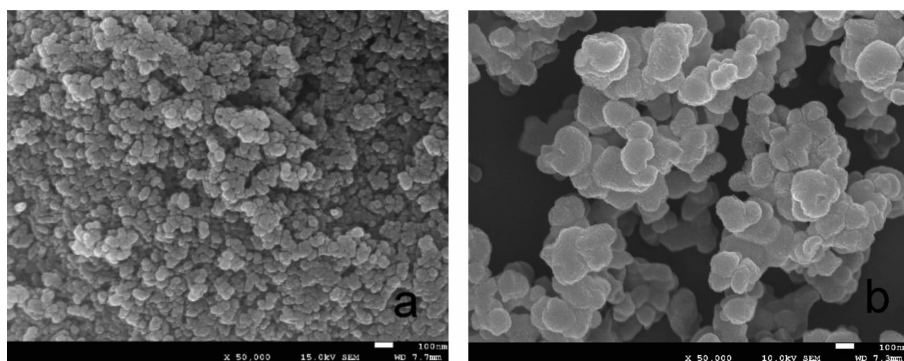


图 7 100 ℃烘干超声辅助制备(a)和未经超声辅助制备(b)样品的 SEM 图谱

Fig.7 SEM image of ultrasonic (a) and without ultrasonic (b) treated samples dried at 100 ℃

此我们可以判断,由不同硼钙比所生成的产物是相同的,全部是纯相的 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ (PDF No.15-0551),由此我们确定反应原料配比为 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{B}}=1:3$ 。

超声波对产物粒径的影响

图 7 中 a 和 b 分别为经过超声波辅助制备的纳米硼酸钙和未经过超声波制备的纳米硼酸钙的 SEM 照片。可以看出图 7(a)中颗粒均匀分布,呈球形或类球形,平均粒径约为 50 nm。图 7(b)中,颗粒分布也很均匀,其形貌呈球形或类球形,但是其平均粒径约为 120 nm。二者相比较可以看出,(a)图中颗粒的粒径要明显小于(b)图中颗粒的粒径。表明超声波的作用明显。这是因为在反应过程中,超声空化作用所产生的高温高压环境为硼酸钙晶核的形成提供了所需的能量,使硼酸钙晶核的生成速率可以提高几个数量级,从而利于形成较小的颗粒。同时,超声空化作用产生的高温和在固体颗粒表面的大量气泡大大降低了晶核的比表面自由能,抑制了晶核的聚结和长大,两方面的协同作用使超声场中的晶核生成速度明显高于晶体长大速度^[18],所以在超声辅助下能生成粒度更小的产品。

2.4.3 反应时间对产率的影响

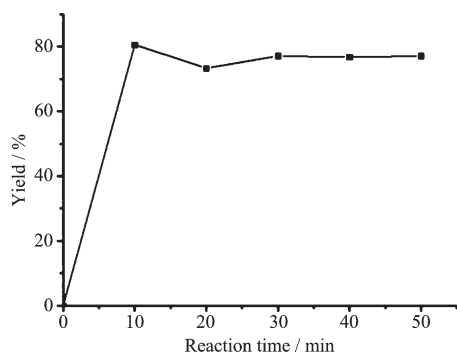


图 8 不同反应时间对产率的影响

Fig.8 Effect of reaction time on yield of the product

为了确定最佳反应时间,研究了不同反应时间对产率的影响,如图 8 所示。从图中可以看出,本实验的沉淀反应迅速,在 10 min 时就已经达到平衡,延长反应时间对产率没有明显影响,最高达到 80% 左右,这可能与 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ 溶解度较大有关。所以确定最佳反应时间为 10 min。

2.5 纳米硼酸钙在润滑油中的稳定性

为考察制备工艺中所添加的 CTAB 对纳米硼酸钙在基础油中分散性和稳定性的影响,图 9 中是两种含有所制备纳米添加剂的润滑油在静置 60 天后的图片,其中(a)在制备纳米添加剂过程中未添加 CTAB,(b)在制备过程中添加了表面改性剂 CTAB,可以明显看出在添加了 CTAB 所制备的润滑油(b)更为清澈透亮,说明其中纳米硼酸钙的分散更加均匀,而没有添加 CTAB 的润滑油(a)明显分为上下两层,说明其中的纳米硼酸钙分散性不好。而且经过 4 个月静止储存后,添加表面改性剂 CTAB 所制备的润滑油没有沉淀、浑浊的现象发生,分散性能依然良好。

其主要原因是,由于所制备的纳米硼酸钙粒子

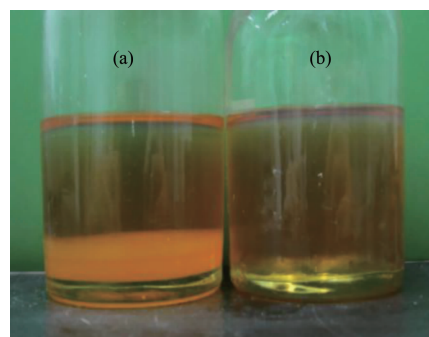


图 9 不添加 CTAB 样品(a)与添加 CTAB 样品(b)所制备润滑油外观的区别

Fig.9 Difference of appearance between the oil without CTAB (a) and the one with CTAB (b)

表面所带电荷为负电荷 (由 ζ 电位分析仪测定), 未加入 CTAB 的润滑油中, 纳米微粒不能与表面活性剂油酸有良好的连接效果, 致使在润滑油长时间的放置后, 有明显的分层现象。而加入表面活性剂 CTAB 的润滑油中, CTAB 作为阳离子表面活性剂, 能与纳米硼酸钙粒子有牢固的键联作用, 再有 CTAB 还能与阳离子、非离子、两性表面活性剂有良好的配伍性, 即能与油酸有良好的配伍相溶性, 另外, 人们普遍认为表面活性剂能降低纳米颗粒的表面活化能^[19,20]; 以上这些的协同作用使得纳米硼酸钙粒子能够稳定的分散在润滑油中。如图 10 所示。

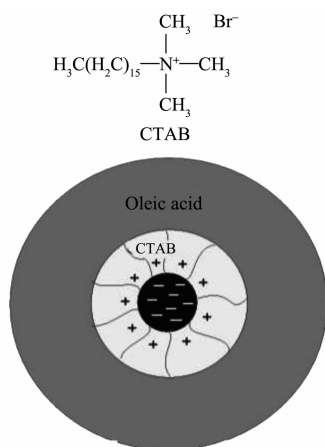


图 10 纳米粒子表面修饰原理示意图

Fig.10 Schematic diagram of surface modification of nanoparticles

2.6 摩擦性能研究

委托青岛利宝石油添加剂有限公司对成品油进行了初步摩擦性能测试。在重负荷车辆与工业齿轮油中试验的结果显示, 在 GL-5 车辆齿轮油中加入用超声沉淀法所制备的纳米硼酸钙添加剂后, 不但最大无卡咬负荷(P_B)值提高 135 kg(1 323 N), 且抗磨、减磨、抗氧化、防锈性以及密封材料适应性都较 S-P 型第三代齿轮油有了明显的提高和改善。

3 结 论

(1) 采用超声波辅助化学沉淀法制备了球型、粒度分布均匀的纳米硼酸钙润滑油添加剂, 最佳反应时间为 10 min, 物料配比 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{B}}=1:3$ 。

(2) 制备过程中加入表面活性剂 CTAB, 极大的改善了纳米粒子与油脂的相容性, 所制备的纳米硼酸钙改性润滑油具有良好的分散性、稳定性, 且表现出更好的抗磨减摩性能。

References:

- [1] Li B, Wang X, Liu W, et al. *Tribol. Lett.*, **2006**, **22**(1):79-84
- [2] Herndndez B A, Gonzdlez R, Felgueroso D, et al. *Wear*, **2007**, **263**(7):1568-1574
- [3] WEN Shi-Zhu(温诗铸), HUANG Ping(黄平). *Principles of Tribology*(摩擦原理). Beijing: Tsinghua University Press, **2002**:194
- [4] GONG Qing-Ye(巩清叶), YU Lai-Gui(余来贵). *Lubricat. Eng.*, **2000**(5):65-68
- [5] HU Ze-Shan(胡泽善), WANG Li-Guang(王立光), CHEN Guo-Xu(陈国需). *Tribology*, **2000**, **20**(2):150-152
- [6] Dong J X, Hu Z S. *Tribology Internat.*, **1998**, **31**(5):219-223
- [7] LI Qiang(李强), HAO Chen-Cheng(郝春成). *J. Qingdao Univ.Sci. Technol. (Nat. Sci. Ed.) (Qingdao Keji Daoxue Xuebao: Ziran Kexueban)*, **2006**, **27**(1):44-46
- [8] QIAO Yu-Lin(乔玉林), XU Bin-Shi(徐滨士), MA Shi-Ning(马世宁). *Tribology*, **1998**, **18**(1):26-32
- [9] GAO Xue-Yun(郜学云), ZHAO Yan-Bao(赵严保), WU Zhi-Shen(吴志申), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(5):839-842
- [10] LIU Xing-Zhi(刘兴芝), LI Chen-Mei(李春梅), FANG Da-Wei(房大维), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(4):612-616
- [11] Zhao Y B, Zhang Z J, Dang H X. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:7574-7576
- [12] ZHAO Yan-Bao(赵严保), 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
- [13] Xiao G F, Zhao Y B, Meng X L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2007**, **437**:329-331
- [14] Zhao Y B, Zhang Z J, Dang H X. *Mater. Sci. Eng. A*, **2003**, **359**:405-407
- [15] QIU Xiao-Feng(邱晓峰), ZHU Jun-Jie(朱俊杰). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(7):766-770
- [16] Suslick K S, Choe S B, Cichovlas A A, et al. *Nature*, **1991**, **353**(6343):414-420
- [17] Okuyama K, Lenggorgo I W, Tagami N, et al. *J. Mater. Sci.*, **1997**, **32**(5):1229-1237
- [18] SI Wei(司伟), ZHANG Li-Ming(张力明), WANG Jing(王晶). *J. Dalian Jiaotong Univ. (Dalian Jiaotong Daxue Xuebao)*, **2010**, **31**(3):71-74
- [19] Zhang Z, Sun H, Shao X, et al. *Adv Mater.*, **2005**, **17**:42-47
- [20] WANG Hao(汪浩), WANG Xiao-Mao(王小毛), SUN Wei(孙巍), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **3**(22):464-468