

# 氟代二酮的摩擦学特性及抗磨机理研究

朱佳媚, 刘维民

(中国科学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)

**摘要:** 采用 Optimal SRV 型微动摩擦磨损试验机评价了氟代二酮作为润滑油及其添加剂的摩擦学性能, 并通过钢盘磨损表面的 X 射线光电子能谱和扫描电子显微镜分析探讨了氟代二酮的减摩抗磨作用机理。结果表明, 氟代二酮的摩擦学性能受其化学结构和试验载荷的影响; 烷基芳基二酮的抗磨效果最好; 摩擦过程中氟代二酮在摩擦副表面发生了摩擦化学反应, 形成了由化学反应膜和吸附膜构成的边界润滑膜, 从而起到减摩抗磨作用。

**关键词:** 氟代二酮; 润滑剂; 摩擦学性能; 润滑机理

**中图分类号:** TH117.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2003)05-0390-04

二醇(酮)、酮酯、二元羧酸(酯)等作为润滑油及其添加剂的摩擦学性能研究受到了广泛关注<sup>[1~4]</sup>。Hotten<sup>[1]</sup>发现二醇(酮)是有效的铝润滑剂, 其原因在于二醇(酮)可以同铝形成五元或六元配合物, 从而起到抗磨减摩作用。Hironaka 等<sup>[2]</sup>发现, 季戊四醇辛酸半酯(含羟基和酯基)的抗磨性能优于季戊四醇辛酸全酯。Anastopoulos 等<sup>[4]</sup>评价了几种烷基酮酸和二元羧酸酯作为低硫柴油添加剂的抗磨性能, 发现它们均具有优异的抗磨作用。

氟化物具有优良的化学惰性、极高的抗氧化性、

抗强腐蚀性和较好的润滑性能等, 因此含氟润滑剂在合成润滑剂领域的应用日趋广泛<sup>[5,6]</sup>。但针对氟代二酮类化合物摩擦学性能及润滑机理的研究较少。本文作者对比考察了二酮类和氟代二酮类化合物的摩擦学性能, 并探讨了氟代二酮的减摩抗磨作用机理, 旨在为开发新型高性能含氟添加剂提供实验依据。

## 1 实验部分

所用含氟化合物均为 Aldrich 公司产品, 直接使用, 其化学结构式见表 1。

表 1 几种润滑剂的化学结构

Table 1 The chemical structures of lubricants to be tested

Paper designation	Lubricant name	Chemical structure
Ketone A	2, 4-Pentanedione	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
Ketone B	1, 1, 1, 5, 5, 6, 6, 6-Octafluoro-2, 4-hexanedione	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3$
Ketone C	1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 9, 9-Tetradecafluoro-4, 6-nonanedione	$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO})_2\text{CH}_2$
Ketone D	4, 4, 4-Trifluoro-1-phenyl-1, 3-butanedione	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCF}_3$

用 Optimal SRV 型微动摩擦磨损试验机评价氟代二酮作为润滑剂基础液的摩擦学性能。所用上试球为直径 10 mm、硬度 59~61HRC 的 GCr15 钢球, 下试盘为直径 24 mm、厚 7.9 mm 的 GCr15 钢盘; 试验条件为: 频率 25 Hz、振幅 1 mm、点接触。摩擦系数由记录仪自动记录。试验前, 钢球和钢盘分别经石油醚和乙醇超声清洗 10 min。

摩擦磨损试验结束后, 将下试盘分别用  $\text{CHCl}_3$

和石油醚超声清洗 10 min, 然后进行表面分析。采用连接 KEVEX 能量色散谱(EDS)的 JSM-5600LV 型低真空扫描电子显微镜(SEM)观察分析钢球磨斑表面形貌和元素分布。

采用 PH I-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析钢球磨损表面典型元素的化学结合状态。选用  $\text{Mg K}\alpha$  激发源, 通过能量为 29.4 eV, 以  $\text{C}_{1s}$  的结合能 284.6 eV 作为内标。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50272068)。

收稿日期: 2002-11-28; 修回日期: 2003-03-20/联系人刘维民, email: wmliu@ns.lzb.ac.cn

作者简介: 刘维民, 男, 1962 年生, 教授, 博导, 目前主要从事材料摩擦学和材料化学研究。

2 结果与讨论

2.1 摩擦学性能

表 2 给出了不同载荷及不同润滑剂润滑下的摩擦系数和下试盘的磨损体积损失, 表 2 同时给出了相

同试验条件下 2, 4-戊二酮润滑时的摩擦系数和下试盘磨损体积损失, 以便于进行对比分析. 其中酮 A、B 和 C 为在室温(25 ) 下进行摩擦学性能测试, 而酮 D 在常温下为固体, 故升温至 42 进行摩擦学性能测试. 酮 C' 表示酮 C 在 42 时的测试结果. 可以看

表 2 几种润滑剂润滑下的摩擦系数和下试盘磨损体积损失

Table 2 Friction coefficients and wear volume loss of lower steel disc lubricated with various diones

Sample	Friction coefficient $\mu$		Wear volume loss/ $10^{-5}\text{mm}^3$	
	300 N	350 N	300 N	350 N
Ketone A	0.13	0.180	90	16
Ketone B	0.15	0.150	24	15
Ketone C	0.14	0.140	22	21
Ketone C'	-	0.145	-	28
Ketone D	0.17	0.150	18	8

出, 与 2, 4-戊二酮相比, 3 种含氟润滑油在 300 N 载荷下的减摩性能略差, 但抗磨性能明显较优. 此外, 含氟润滑油的碳链长度对摩擦磨损性能的影响不大, 碳链较长的酮 C 的抗磨减摩性能略优于碳链较短的酮 B. 而在 350 N 载荷下, 3 种含氟润滑油润滑下的摩擦系数相对较低, 表明提高载荷有利于发挥含氟润滑油的润滑性能. 此外, 几种含氟润滑油在较高载荷下的抗磨作用对载荷的依赖性增强. 其中酮 C 的抗磨效果不如 2, 4-戊二酮, 这可能是由于其腐蚀作用较强所致. 而芳基烷基酮 D 的抗磨效果最佳. 这可能是由于芳环同羰基产生了共轭效应, 从而形成更稳定的二酮-金属配合物所致.

2.2 磨损表面分析

2.2.1 钢盘磨损表面 XPS 分析

为了考察摩擦过程中可能发生的摩擦化学作用, 我们对下试盘磨损表面进行了 XPS 分析. 图 1 示出了酮 A (载荷 300 N, 试验时间 10 min) 和酮 B (载荷 350 N, 试验时间 5 min) 润滑下试盘磨损表面典型元素的 XPS 图谱. 可以看出, 酮 A 润滑下钢盘磨斑表面  $\text{C}_{1s}$  电子结合能分别为 284.6 eV、286.1 eV 和 288.2 eV; 与标准电子结合能对照<sup>[7]</sup>, 分别对应于污染碳参考内标  $\text{C}^*-\text{C}=\text{O}$  基团和  $\text{C}=\text{O}$  键. 位于 532.0 eV 的  $\text{O}_{1s}$  对应于  $\text{C}=\text{O}$  和铁的氧化物.  $\text{Fe}_{2p}$  电子结合能为 710.5 eV, 归属于铁的氧化物. 这说明二酮润滑剂在金属表面发生了吸附作用.

酮 B 润滑下钢盘磨斑表面 C 元素同样以多种化学结合状态存在, 其中位于 284.6 eV 的  $\text{C}_{1s}$  归属于污染碳, 位于 286.4 eV 的  $\text{C}_{1s}$  归属于  $\text{C}^*-\text{C}=\text{O}$  或  $\text{C}^*-\text{CF}_n$  基团, 位于 288.2 eV 的  $\text{C}_{1s}$  对应于  $\text{C}=\text{O}$  和 CF 类化合物<sup>[8]</sup>. 位于 532.0 eV 的  $\text{O}_{1s}$  对应于  $\text{C}=\text{O}$

键.  $\text{F}_{1s}$  电子结合能分别为 685.5 eV 和 688.9 eV, 前者归属于无机氟化物, 后者归属于 CF 类化合物<sup>[9]</sup>.  $\text{Fe}_{2p}$  电子结合能为 711.3 eV, 归属于  $\text{FeF}_2$ . 这说明在摩擦过程中, 氟代二酮与金属表面发生了摩擦化学反应, 生成了具有良好减摩抗磨作用的  $\text{FeF}_2$ .

2.2.2 磨斑表面 SEM/EDS 分析

图 2 给出了酮 A (载荷 300 N, 试验时间 10 min) 和酮 B (载荷 350 N, 试验时间 5 min) 润滑下钢盘磨斑表面形貌和相应元素的面分布照片. 可见, 酮 A 润滑下的钢盘磨损表面呈现明显的擦伤迹象, 而酮 B 润滑下的钢盘磨损表面比较平整, 犁沟较浅, 并呈现轻微的腐蚀磨损特征. 此外 F 元素的面分布与磨痕轨迹存在一定的对应关系.

3 润滑机理探讨

研究表明, 2, 4-戊二酮可以同 50 多种金属离子形成螯合物, 常被用作  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{U}^{6+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Be}^{2+}$  等金属离子的光度法测定试剂<sup>[10]</sup>. 结合 XPS 分析结果可知, 吸附在摩擦副表面的酮 A 分子中的 2 个羰基与活性金属表面发生络合作用, 形成由金属-二酮六元螯合物组成的吸附润滑膜, 但其抗磨性能并不佳, 这可能与形成的过渡态润滑膜太薄有关<sup>[10]</sup>. 与 2, 4-戊二酮相似, 氟代二酮分子中的 2 个羰基同样能吸附在摩擦表面并同活性金属形成稳定的六元螯合物; 在边界润滑条件下, 吸附在摩擦表面的氟代二酮与金属发生摩擦化学反应, 生成了含无机氟化物 ( $\text{FeF}_2$ ) 和有机氟化物的化学反应膜. 化学反应膜和化学吸附膜的协同作用导致氟代二酮在较高载荷下表现出更好的抗磨效果. 但氟代二酮的腐蚀作用对摩擦学性能的影响不可忽视. 实际上, 腐蚀性较强的氟代

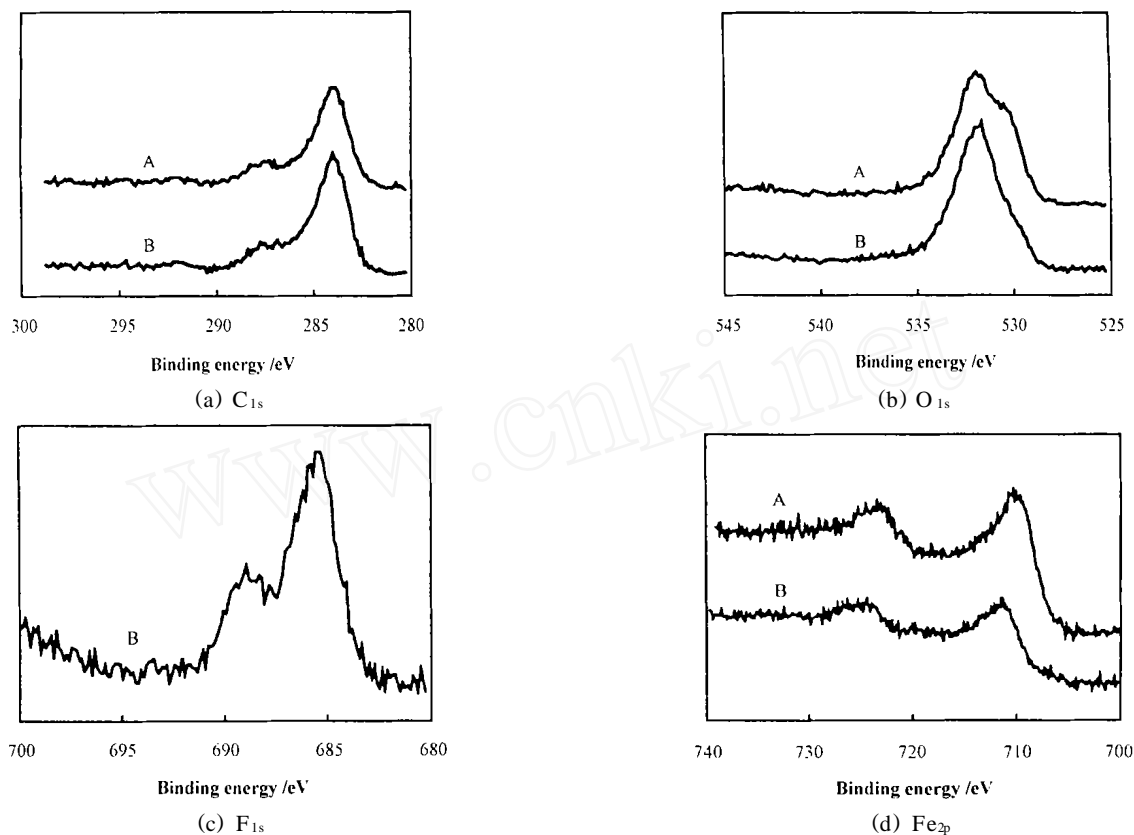


Fig 1 XPS spectra of some typical elements on the worn steel surface lubricated by ketone A and ketone B

图 1 酮 A 和酮 B 润滑下钢球磨斑表面典型元素的 XPS 图谱

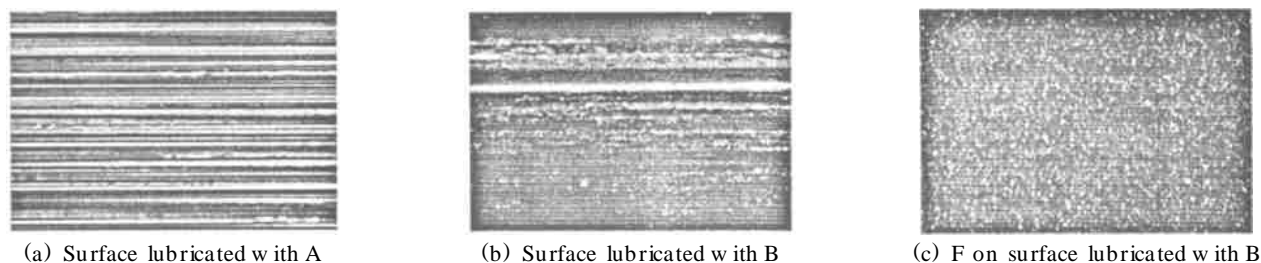


Fig 2 SEM/EDS images of the worn surfaces lubricated with ketone A (300 N, 10 min) and fluorinated ketone B (350 N, 5 min, 400 $\times$ )

图 2 酮 A 和酮 B 润滑下钢球磨斑表面形貌和典型元素面分布 SEM 照片 ( $\times 400$ )

二酮润滑剂 C 的抗磨作用反而不如 2, 4-戊二酮

## 4 结论

a 氟代二酮对钢/钢摩擦副具有一定的抗磨减摩效果; 在较高载荷下, 腐蚀作用适中的氟代二酮的减摩抗磨作用更好。

b 氟代二酮对钢/钢摩擦副的减摩抗磨作用同其化学结构和所受载荷有关; 氟代烷基芳基二酮的抗磨性能最好, 而提高载荷有利于发挥含氟润滑油的减摩作用。

c 在摩擦过程中, 氟代二酮同金属表面发生摩

擦化学反应, 形成由金属-二酮六元络合物化学吸附膜和含无机氟化物  $\text{FeF}_2$  的反应膜构成的边界润滑膜, 从而表现出良好的减摩抗磨性能。

## 参考文献:

- [1] Hotten B W. Bidentate organic compounds as boundary lubricants for aluminum [J]. Lubrication Engineering, 1974, 30 (8): 398-403.
- [2] Hironaka S, Sakurai T. The effect of pentaerythritol partial ester on the wear of aluminum [J]. Wear, 1978, 50: 105-114.
- [3] Wan Y, Liu W M, Xue Q J. Effects of diol compounds on the friction and wear of aluminum alloy in a lubricated aluminum-

- on-steel contact[J]. *Wear*, 1996, 193: 99-104
- [4] Anastopoulos G, Lois E, Zannios F, *et al*. Influence of acetoacetic esters and dicarboxylic acid esters on diesel fuel lubricity[J]. *Tribology International*, 2001, 34: 749-755
- [5] Sun Z X (孙正霞). Application of fluoride in synthetic lubricants (氟化物在合成润滑剂中的应用)[J]. *Organofluorine Industry (有机氟工业)*, 1999, 3: 26-27
- [6] Ye C F (叶承峰), Zhang Z F (张泽抚), Liu W M (刘维民). Progress in phosphazene lubricants (磷嗪润滑剂的研究进展)[J]. *Tribology (摩擦学学报)*, 2001, 21 (3): 235-239
- [7] Wager C D, Rings W M, Davids L E, *et al*. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. London: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979
- [8] Silberstein M S, Sandrin L, Sacher E. The copper/plasma-polymerized octofluorocyclobutane interface [J]. *Polymer*, 2001, 42: 4 299-4 307
- [9] Kasrai M, Uch D S. Electronic structure of iron (II) and iron (III) fluorides using X-ray emission and X-ray photoelectron spectroscopies [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans*, 1979, 75 (2): 1 522-1 531
- [10] Ye Chengfeng (叶承峰). Design, preparation, and performance of F-containing heterocyclic lubricants (含氟杂环润滑剂的设计制备与性能) [D]. Lanzhou (兰州): Lanzhou Institute of Chemical Physics of Chinese Academy of Sciences (中国科学院兰州化学物理研究所), 2002

## Tribological Behavior and Action Mechanism of Several Fluorinated Diones as Lubricants of a Steel-on-Steel System

ZHU Jia-mei, LIU Wei-min

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The friction-reducing and antiwear behaviors of several fluorinated diones as lubricants of a steel-on-steel frictional pair were comparatively evaluated with that of 2, 4-pentanedione on an Optimol SRV oscillating friction and wear tester in a ball-on-disc configuration. The action mechanism of the lubricants was explored based on the observation and analysis of the morphologies and elemental distributions of the worn steel surfaces with a scanning electron microscope equipped with an energy dispersive spectrometer attachment and the analysis of the chemical states of the worn surfaces on an X-ray photoelectron spectroscopy. The correlation between the chemical structure and the friction-reducing and antiwear behaviors of the fluorinated diones as lubricants was discussed, while the load dependence of the friction-reducing and antiwear behavior of the fluorinated diones as lubricants was examined as well. The results showed that fluorinated alkaryl dione had better antiwear ability than fluorinated alkyl dione. Tribochemical reaction was involved in the sliding of steel-against-steel lubricated by the fluorinated diones, with the generation of a surface-protective layer composed of inorganic fluoride  $\text{FeF}_2$ , which together with the adsorbed film of the lubricant contributed to improve the friction-reducing and antiwear behavior of the fluorinated diones as lubricants. However, the corrosiveness of the fluorinated diones was ineligible. In other words, the fluorinated diones of excessive corrosiveness was harmful to the friction-reducing and antiwear ability owing to increased corrosion to the sliding surfaces of the steel-on-steel frictional pair.

**Key words:** fluorinated diones; lubricant; tribological behavior; lubricating mechanism

**Author:** LIU Wei-min, male, born in 1962, Ph. D., Research Professor, e-mail: wmliu@ns.lzb.ac.cn