

硼化菜籽油润滑添加剂的摩擦磨损性能研究

方建华, 陈波水, 董 凌, 王 九
(后勤工程学院 油料应用工程系, 重庆 400016)

摘要: 对菜籽油进行化学改性制备出硼化改性菜籽油, 利用红外光谱仪对其主要官能团进行鉴定, 分别采用四球摩擦磨损试验机和 SRV 摩擦磨损试验机考察了以菜籽油为基础油, 以硼化改性菜籽油为添加剂润滑下钢-钢摩擦副和钢-铝摩擦副的抗磨减摩性能, 采用扫描电子显微镜观察钢球磨斑表面形貌, 通过对铝合金磨痕表面分析, 探讨硼化改性菜籽油添加剂的抗磨减摩机制. 结果表明: 以硼化改性菜籽油为添加剂, 以菜籽油为基础油时钢-钢摩擦副和钢-铝摩擦副均具有良好的抗磨减摩性能, 其润滑作用机制是由于长链菜籽油分子的载体作用、硼的缺电子性能及其二者的协同作用而在金属摩擦表面形成含硼、氧及碳等元素的表面保护膜.

关键词: 硼化改性菜籽油 (BOR); 钢-钢摩擦副; 钢-铝摩擦副; 摩擦化学

中图分类号: TH117. 2; O627. 31

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595 (2008) 03-0277-05

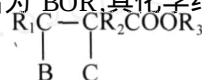
铝合金的润滑问题一直是摩擦学领域的研究热点之一. Wan 等^[1]研究发现, 传统含 S、P 等活性元素的极压抗磨添加剂可以加速铝合金的腐蚀磨损. 胡丽天等^[2~4]针对铝合金润滑的研究取得了长足进展. 氮氧类添加剂具有优良的摩擦磨损性能, 是优良的润滑油添加剂^[5]. 夏延秋等^[6]考察了 4 种酰胺类化合物作为添加剂对钢-钢摩擦副和钢-铝摩擦副抗磨减摩性能的影响, 发现 4 种添加剂对于钢-钢摩擦副均表现出一定的抗磨减摩性能, 而对于钢-铝摩擦副, 丙酰胺和乙酰胺表现出良好的抗磨减摩性能. 植物油无毒并具有良好的可生物降解性, 为环境友好润滑剂发展的主流^[7]. 天然植物油中的菜籽油具有优异的润滑性能、破乳化性、防腐性和耐高温性等, 但普通菜籽油含有较多杂质, 易酸败变质, 而精炼菜籽油具有相对较高的氧化稳定性. 为此, 本文作者以菜籽色拉油为原料, 采用化学改性技术合成硼化改性菜籽油润滑添加剂 (BOR), 考察了含 BOR 的菜籽油润滑下钢-钢摩擦副和钢-铝摩擦副的抗磨减摩性能, 并探讨其磨损机制.

1 实验部分

1.1 添加剂合成

将氢化硼钠和氟化硼反应得到的乙硼烷导入装

有一定量菜籽色拉油和四氢呋喃的三口烧瓶中, 搅拌反应 0.5 h 后分离提纯, 即得硼化改性菜籽油润滑添加剂, 命名为 BOR, 其化学结构式为:



经测定, BOR 在 40 ℃ 时的密度为 36.08 mm²/s, 开口闪点为 280 ℃, 硼含量为 1.32%. 采用英国 PE-1725X 傅立叶红外光谱仪分析 BOR 的结构.

1.2 添加剂表征及润滑性能测试

采用厦门试验机厂制造的四球长时摩擦磨损试验机和济南试验机厂产 MQ-800 型四球摩擦磨损试验机, 按 GB3142-82 方法分别评价含 BOR 菜籽油润滑下钢-钢摩擦副的减摩抗磨性能和卡咬负荷 (P_B 值). 试验条件为转速 1450 r/min, 室温约 27 ℃, 时间 30 min, 载荷 392 N. 所用菜籽油为市售食用精炼菜籽色拉油 (由重庆油脂公司提供), 40 ℃ 时的运动黏度为 34 mm²/s, BOR 的质量分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 和 2.5%. 所用钢球为上海钢球厂产 $\phi 12.7$ mm 的二级 GCr15 钢球, 硬度为 HRC59~61.

在 SRV 摩擦磨损试验机上评价钢-铝摩擦副的摩擦磨损性能, 选用尺寸为 22.0 mm $\times$ 7.88 mm 的 LY12 铝合金 (Al2024) 盘, 硬度为 HBS210, 偶件为直径 $\phi 10$ mm 的 GCr15 钢球, 硬度 HRC61~63. 试验

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50275147); 重庆市科技攻关项目资助 (CSTC, 2008AC4080); 重庆市自然科学基金资助项目; 教育部“新世纪优秀人才支持计划”资助项目 (NCET-04-1002); 后勤工程学院青年基金资助项目.

收稿日期: 2007-08-15; **修回日期:** 2007-11-28 / **联系人:** 方建华, e-mail: fangjianhua71225@sina.com

作者简介: 方建华, 男, 1971 年生, 博士, 目前主要从事环境友好润滑剂及添加剂的研究.

前将铝合金用 800[#]砂纸打磨,铝合金和钢球均采用石油醚超声清洗 10 min 摩擦副接触形式为球-盘点接触,试验条件:频率为 25 Hz,振幅为 1 mm,周期为 30 min,滴油润滑(试验前在摩擦副接触表面区域滴加约 0.2 mL 菜籽色拉油),BOR 的质量分数分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%和 2.5%。试验结束后利用轮廓仪测量铝合金试样的磨痕宽度和深度并计算磨损体积损失^[9]。

在载荷 392 N 下进行四球长时抗磨损试验,试验结束后用丙酮和石油醚清洗试球。采用 AMKA Y1000B 型扫描电子显微镜(SEM)观察下试球磨痕表面形貌,用 PHI 5100 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析铝合金磨斑表面主要元素的化学状态,选用 MgK α 线,通过能量为 29.35 eV,以 C_{1s}结合能 284.60 eV 作为内标。

1.3 生物降解试验

采用 CEC L-33-A-93 法测定 BOR 的生物降解率。在一定的矿物培养液中,加入一定量接种菌液和试验油样,在 25 $\pm$ 1 的黑暗条件下摇摆振荡 21 d,采用红外光谱仪测定 2930 $\pm$ 10 cm⁻¹处 CH₃-CH₂ 的 C-H 键的最大吸收峰,以测评降解前后碳氢组合的变化,从而推断出油样的降解能力。

2 结果与讨论

2.1 硼化改性菜籽油润滑添加剂的结构

图 1 所示为硼氮型改性菜籽油添加剂的 IR 谱

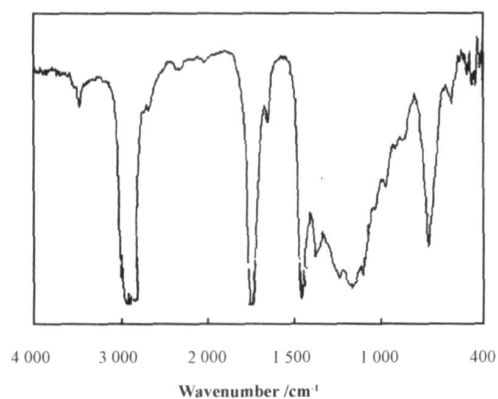


Fig 1 Infrared spectrum of boron types rapeseed oil

图 1 硼化改性菜籽油的 IR 谱图

图. 根据文献[8], B-C 键的吸收峰出现在 1430 ~ 1355 cm⁻¹范围内。由图 1 可见,处于 1376.1 cm⁻¹ 的强吸收峰为 B-C 吸收峰,该化合物主要是含硼化合物。

2.2 承载能力和抗磨减摩性能

图 2 列出了不同 BOR 含量菜籽油润滑下的抗

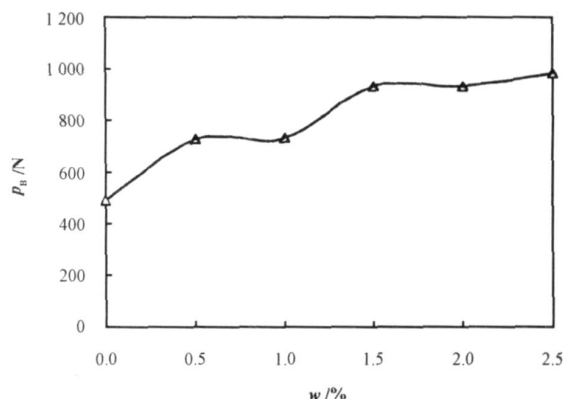


Fig 2 Variation of the p_b Value with additive content

图 2 p_b 值随 BOR 含量变化的关系曲线

咬合 p_b 值随 BOR 质量分数变化的情况。可以看出,在不同 BOR 添加量条件下, p_b 值明显增大,表明 BOR 能够显著提高菜籽油的承载能力。

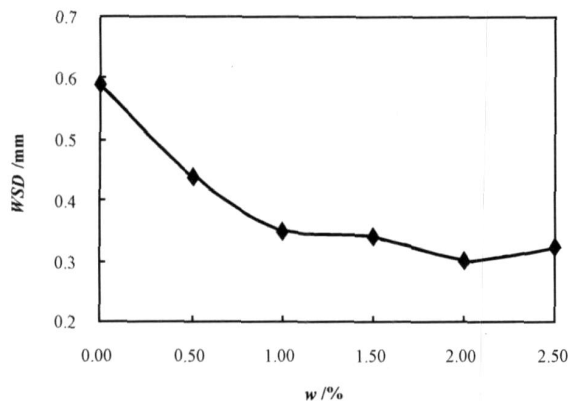
图 3(a 和 b)分别给出了在载荷 392 N 下采用四球摩擦磨损试验机的钢球表面磨斑直径(WSD)和摩擦系数随 BOR 质量分数变化的关系曲线。可以看出,当 BOR 质量分数为 2% 时抗磨性最佳,摩擦系数也最小。随着 BOR 添加量增加,摩擦系数和磨斑直径增大。

图 4 所示为采用 SRV 摩擦磨损试验机,在载荷 20 N,时间 30 min 条件下钢-铝摩擦副的摩擦系数和铝合金的磨损体积损失随 BOR 质量分数变化的关系曲线。可以看出,当 BOR 质量分数为 2.0% 时,钢-铝摩擦副具有最佳抗磨减摩性能。

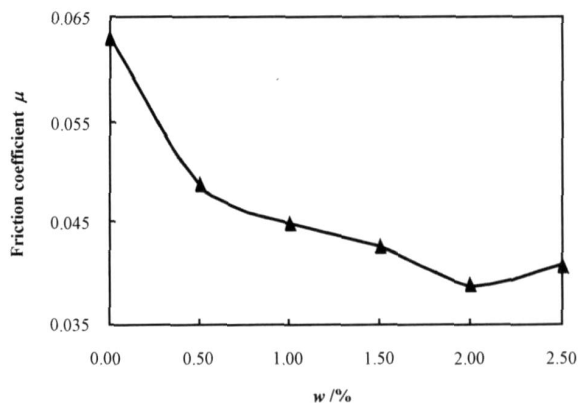
图 5 给出了采用四球摩擦磨损试验机在不同润滑条件下的钢球磨斑表面形貌 SEM 照片。可以看出,与相应的菜籽油相比,在相同试验条件下,含 BOR 润滑油润滑下的钢球磨损表面较为光滑平整,且擦伤较为轻微。

对含 BOR 菜籽油润滑下的铝块磨痕表面 XPS 分析结果表明:Al 在磨斑表面以 2 种价态形式存在,位于 74.23 eV 的 A1 归属于 Al₂O₃,说明铝合金在摩擦过程中发生反应生成氧化物;而位于 72.60 eV 的 A1 归属于单质铝。位于 71.88 eV 的 B 归属于 AB₂ 中的 B,表明硼元素与铝表面发生了摩擦化学反应^[9]。

由于菜籽油是油性剂,抗磨极压性能差,当引入极压元素硼时显示出极强的抗磨极压性能,尤其以菜籽油为基础油,当载荷达到 490 N 时,其磨斑直径



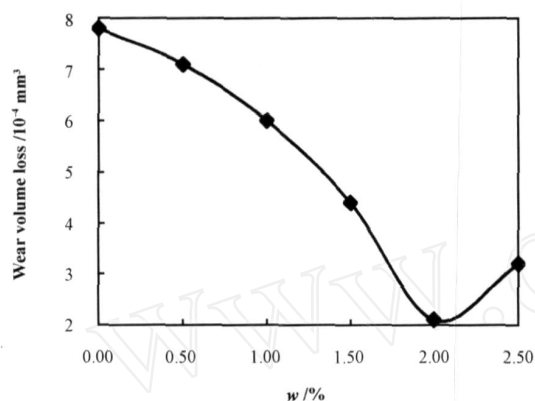
(a) Variation of the wear scar diameter



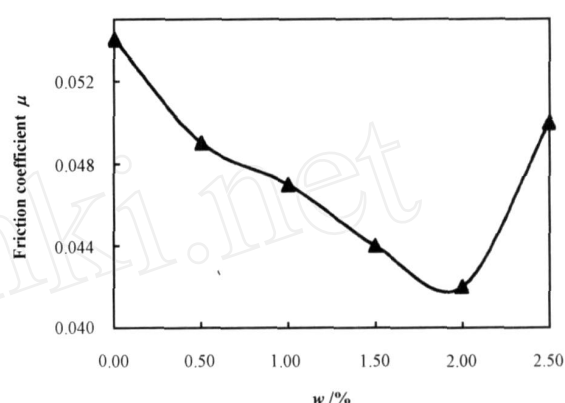
(b) Variation of the friction coefficient

Fig 3 Variation of the wear scar diameter and the friction coefficient with concentration of BOR

图 3 钢球磨斑直径和摩擦系数随 BOR 质量分数变化的关系曲线



(a) Variation of wear volume loss with concentration



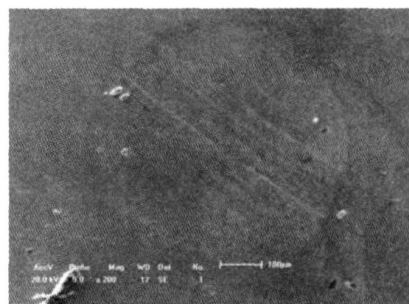
(b) Variation of friction coefficients with concentration

Fig 4 Variation of the wear volume loss of Al alloy and friction coefficient with additive concentration

图 4 铝合金的磨损体积损失和摩擦系数随添加剂含量变化的关系曲线 (SRV 摩擦磨损试验机)



(a) RO



(b) RO + BOR

Fig 5 SEM morphologies of worn surface of steel ball

图 5 2 种油样润滑下钢球表面形貌的 SEM 照片

仅 0.54 mm, 而 p_b 值达到 981 N, 并具有明显的减磨效果。

目前, 硼酸酯的抗磨极压作用机制有 2 种观点: 一种认为在摩擦磨损过程中, 硼酸酯分子发生聚合反应, 生成了摩擦聚合物膜而改善摩擦特性; 另一种看法是硼酸酯能够在金属表面形成无机成分为

B_2O_3 和 FeO 的纳米非均相极压膜并具有极压润滑作用。而董浚修等^[10]则认为, 硼酸酯的抗磨作用机制是金属表面由吸附膜、聚合物膜以及金属局部高温高压而生成的 FeB 、 Fe_2B 扩散渗 B、渗 C 层组成的复合保护膜起到了润滑作用。

我们合成的硼化改性菜籽油添加剂不同于一般

的硼酸酯化合物,主要在菜籽油分子双键上引入硼,而长链的菜籽油分子相当于 1 个载体,在摩擦时能够吸附于金属表面,使硼更易与金属表面作用生成极压膜.即使在边界润滑条件下,硼 碳键断裂后菜籽油分子仍能够起到载体作用.硼是 1 种缺电子元素,其空 p 轨道能够将摩擦金属中的 d 或 f 轨道电子或摩擦过程中金属外激电子俘获,使 B 渗透到摩擦金属表面及其亚表面,表面层的硼与摩擦金属反应生成反应膜,亚表面层的 B 则以元素形式存在,二者共同作用使表面的化学反应膜变得更加牢固.菜籽油分子的载体作用和 B 的缺电子性及二者的协同作用所形成的吸附膜和摩擦化学反应膜是硼化改性菜籽油具有抗磨极压性能的原因.

2 3 BOR的生物降解性能

按照 CEC L-33-A-93 法评价 BOR 改性菜籽油的生物降解性能,其结果见表 1.可以看出,改性后

表 1 不同种类润滑油的生物降解性

Table 1 Biodegradation of different lubricating liquids

Species of lubricant	Biodegradability/%
Rapeseed oil	98.2
Rapeseed oil + 2% BOR	97.9
BOR	96.7

菜籽油的生物降解性能虽然稍差于改性前,但仍然具有优良的生物降解性能,由于 B 元素无毒,因此硼化改性菜籽油润滑添加剂是 1 种较理想的环境友好润滑添加剂.

3 结论

a 所合成的硼化改性菜籽油润滑添加剂在菜籽油中具有优良的抗磨减摩性能.当硼化改性菜籽油添加剂的质量分数为 2% 时,其抗咬合 p_h 值达 932 N,磨斑直径仅为 0.3 mm.菜籽油分子的载体作用和硼的缺电子性及二者的协同作用所形成的吸附膜和摩擦化学反应膜可能是 BOR 具有良好抗磨极压性的原因.

b BOR 添加剂的生物降解率为 96.7%,具有优良的生物降解性能,且不含有毒元素,是 1 种环境友好型润滑添加剂.

参考文献:

[1] Wan Yong, Xue Qunji. Effect of antiwear and extreme pressure

additives on the wear of aluminum-on-steel contact[J]. Tribology International, 1995, 28 (8): 553-557.

[2] 胡丽天,陈建敏,薛群基. 添加剂与铝合金的相互作用研究 I 静态反应膜及油润滑下的摩擦学性能 [J]. 摩擦学学报, 1998, 18 (4): 316-321.

Hu L T, Chen J M, Xue Q J. The Interaction between antiwear Additives and Al2O24 I Oil immersion tests and conventional friction and wear test[J]. Tribology, 1998, 18 (4): 316-321.

[3] 胡丽天,陈建敏,薛群基. 添加剂与铝合金的相互作用研究 II 静态反应膜及润滑机制的 FTIR 及 XPS 研究 [J]. 摩擦学学报, 1999, 19 (4): 331-336.

Hu L T, Chen J M, Xue Q J. The interaction between antiwear additives and Al2O24 II Investigations of the oil immersed films and lubricating mechanism with FTIR and XPS[J]. Tribology, 1999, 19 (4): 331-336.

[4] Hu Yanhong, Liu Wein. Effect of chemical structure of organo-chlorine compounds on the lubricity of Al2924 against steel[J]. Wear, 1998, 218: 78-83.

[5] 任天辉,薛群基. 含氮杂环化合物及其衍生物用作多功能润滑添加剂的研究发展现状 [J]. 摩擦学学报, 1994, 14 (4): 370-381.

Ren T H, Xue Q J. A survey on multifunctional oil additives of N-containing heterocyclic compounds and their derivatives[J]. Tribology, 1994, 14 (4): 370-381.

[6] 夏延秋,刘维民,薛群基. 几种酰胺类化合物作为添加剂对钢-钢和钢-铝摩擦副摩擦学性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2002, 22 (1): 40-43.

Xia Y Q, Liu W M, Xue Q J. Effect of several amide compounds as additives in liquid paraffin on friction and wear behavior of steel-steel and steel-aluminum alloy systems [J]. Tribology, 2002, 22 (1): 40-43.

[7] 胡志孟. 硼化植物油的摩擦化学研究 [J]. 润滑与密封, 1999 (2): 57-58.

Hu Z M. The tribological chemical study of borated vegetable oil [J]. Lubrication Engineering, 1999 (2): 57-58.

[8] 王宗明,何欣翔,孙殿英. 实用红外光谱学 [M]. 北京,石油工业出版社,1978.

[9] 王建棋,吴文辉. 电子能谱学 [M]. 北京,国防工业出版社,1992.

[10] 方建华. 改性植物油作为可生物降解润滑添加剂研究 [D]. 重庆:后勤工程学院,2002.

Fang J H. Study on modified vegetable oils as biodegradable lube additives [D]. Chongqing: Logistical Engineering University, 2002.

Tribology Properties of Modified Rapeseed Oil Lubricating Additive Containing Boron

FANG Jian-hua, CHEN Bo-shui, DONG Lin, WANG Jiu

(Department of Petrochemistry, Logistical Engineering University, Chongqing 400016, China)

Abstract: A new type of environmentally friendly lube additive of boron modified rapeseed oil (BOR) was synthesized and characterized by infrared spectrum. Its effect on the friction and wear behavior of steel-steel and steel-aluminum alloy systems were investigated with a four-ball machine and an Optimol SRV friction and wear tester respectively. The worn surfaces were analyzed by SEM and by XPS. The results show that the boron modified rapeseed oil as additives obviously decreased the wear rate and friction coefficient of steel pair and steel-aluminum frictional pair. It is inferred that a high strength adsorption film and/or tribochemistry reaction film formed on the worn surface of the Al alloy due the carrier effect of a long chain rapeseed oil, electron-deficient of boron and their synergism.

Key words: boron modified rapeseed oil, steel-steel pair, steel-aluminum pair, tribochemistry

Author: FANG Jian-hua, male, born in 1971, Ph.D., e-mail: fangjianhua71225@sina.com

www.cnki.net