

油溶性有机钼添加剂的摩擦学性能及其摩擦化学作用机制

史佩京¹, 徐滨士¹, 马世宁¹, 乔玉林¹, 刘维民², 夏延秋²

(1. 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072;

2. 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: 采用四球摩擦磨损试验机考察了 2 种油溶性有机钼添加剂 2-乙基己基-二硫代磷酸氧钼 (MoDDP) 和硫化-二异丙基-二硫代磷酸钼 (MoDTP) 的摩擦学性能及其复配体系的抗磨减摩性能, 采用扫描电子显微镜和 X 射线光电子能谱仪分析了磨斑表面形貌和表面膜元素组成, 探讨了有机钼添加剂的摩擦化学作用机制. 结果表明, 有机钼添加剂 MoDDP 和 MoDTP 均具有优异的摩擦学性能, 其复配体系呈现协同抗磨减摩效应, 这是由于有机钼添加剂在摩擦副表面形成由 FeS、MoS₂ 及 MoO₂ 组成的化学反应膜和由含磷化合物组成的沉积膜所致.

关键词: 油溶性有机钼化合物; 添加剂; 减摩抗磨性能; 摩擦化学

中图分类号: TG174.481; TQ047.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2004)02-0128-06

钼-硫化合物作为润滑剂的历史相当长, 最早使用的是 MoS₂. MoS₂ 晶体具有层状结构, 剪切强度较低, 是一种较好的固体润滑剂^[1~3], 但 MoS₂ 不溶于有机溶剂, 只能以胶体悬浮液或固体润滑膜的形式用于固体润滑领域, 这显著影响其使用效果^[4]. 为此, 人们针对油溶性有机钼化合物的合成和摩擦学特性开展了大量研究工作. 业已发现, 油溶性有机钼化合物的减摩性能优于 MoS₂ 和石墨等固体颗粒悬浮体, 且具有极压、抗磨、抗疲劳和抗氧化等优点, 是一类性能优良的多功能润滑油添加剂^[5~12]. 本文作者考察

了 2-乙基己基-二硫代磷酸氧钼 (简称 MoDDP, 下同) 和硫化-二异丙基-二硫代磷酸钼 (简称 MoDTP, 下同) 2 种油溶性有机钼添加剂的摩擦学性能及其协同作用.

1 实验部分

1.1 基础油及添加剂

选用分析纯液体石蜡 (LP) 作为基础油, 其密度为 0.846 g/cm³, 运动粘度为 21.49 mm²/s (40 °C), 粘度指数为 117, 闪点为 300 °C. 有机钼添加剂 MoDDP 和 MoDTP 的理化性能指标列于表 1, 将其

表 1 油溶性有机钼添加剂的主要技术指标

Table 1 Main technical properties of oil-soluble organo-molybdenum additives

Code	Name	Appearance	Oil solubility	Major component/ %		
				Mo	S	P
MoDDP	Oxymolybdenum dithiophosphate	Oily liquid	Good	8.0	15.0	7.0
MoDTP	Molybdenum dithiophosphate	Oily liquid	Good	7.0	8.0	8.0

分别以不同的质量分数添加到液体石蜡中, 得到待测油样.

1.2 摩擦磨损试验

采用济南试验机厂生产的 MRS-1J 型四球摩擦磨损试验机评价 2 种有机钼添加剂的摩擦学性能及

其复配体系的抗磨减摩性能. 试验用钢球为 级标准 GCr15 钢球 (φ12.7mm). 试验参数为载荷 392 N, 转速 1 450 r/min, 试验时间 30 min, 室温. 通过记录仪记录的摩擦力矩计算得到摩擦系数, 磨斑直径为 3 个底球磨斑直径 (WSD) 的算术平均值.

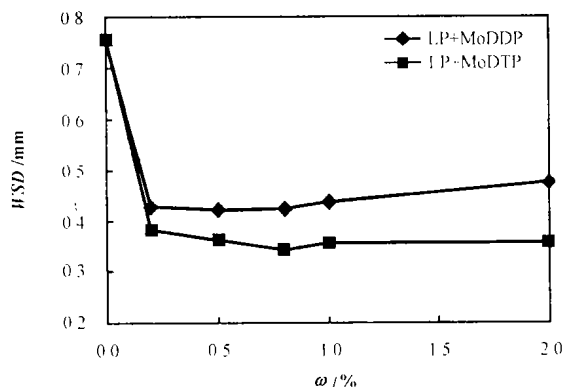
基金项目: 国家重点基础研究基金资助项目 (G1999065009); 国家自然科学基金重点资助项目 (50235030).

收稿日期: 2003-05-08; **修回日期:** 2003-07-25/ **联系人** 史佩京, e-mail: choushi.1018@sina.com.

作者简介: 徐滨士, 男, 1931 年生, 教授, 博导, 中国工程院院士, 目前主要从事纳米表面工程及再制造工程研究.

1.3 磨损表面分析

四球摩擦磨损试验结束后,将钢球置于石油醚中超声清洗 10 min,然后采用 JSM-5600LV/ KEVEX 型扫描电子显微镜 (SEM-EDAX) 观察磨斑表面形貌并分析其元素面分布;采用 PHI-5702XPS/AES 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析上试球磨痕表面典型元素的化学状态,用 $Mg-K\alpha$ 线 ($h\nu = 1253.6\text{ eV}$),通过



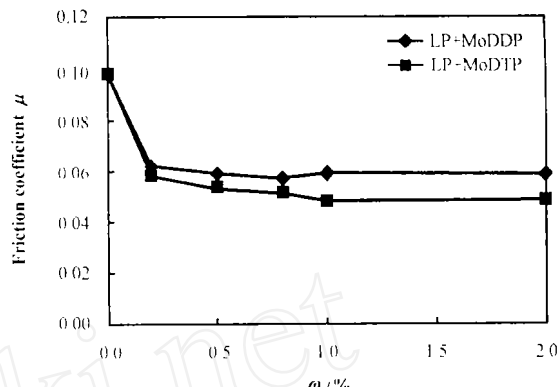
(a) WSD vs. additive concentration

能量 20.0 eV,以污染碳的 C_{1s} 结合能 284.6 eV 作为内标.

2 结果与讨论

2.1 MoDDP 和 MoDTP 单剂的摩擦学性能

图 1 示出了含不同质量分数 MoDDP 或 MoDTP 的液体石蜡润滑下的摩擦系数和钢球磨斑直径.可以



(b) Friction coefficient vs. additive concentration

Fig 1 Tribological properties of MoDDP and MoDTP additive vs. concentration

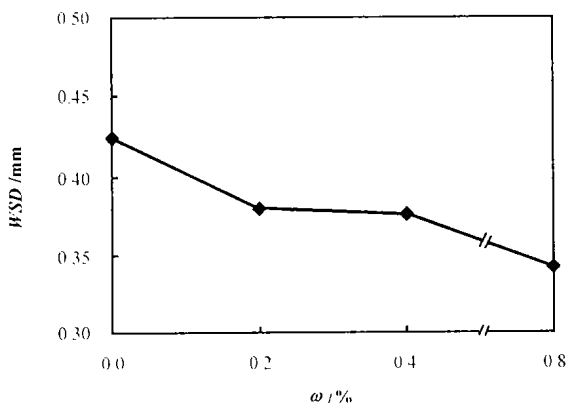
图 1 添加浓度对有机钼添加剂 MoDDP 和 MoDTP 摩擦学性能的影响

看出,不同含量的 MoDDP 和 MoDTP 添加剂均使得摩擦系数和钢球磨斑直径显著降低,表明 2 种有机钼添加剂在试验浓度范围内均具有良好的抗磨减摩性能.与此同时,即使液体石蜡中添加剂的质量分数低达 0.2%,相应的摩擦系数和钢球磨斑直径仍然较小,且摩擦系数和钢球磨斑直径随添加剂含量的升高

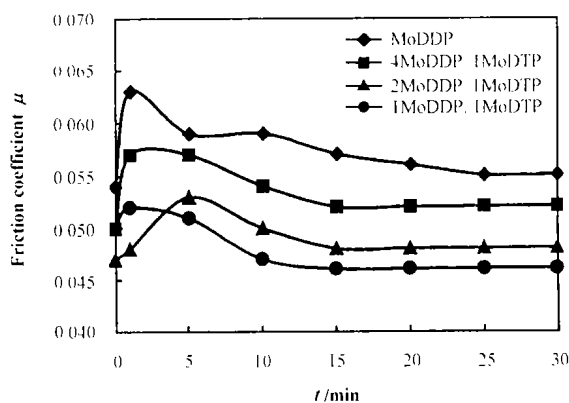
变化不大.由此可以推断,少量的有机钼添加剂即可在金属摩擦副表面起到良好的减摩和抗磨作用.此外,MoDTP 的抗磨减摩性能优于 MoDDP.

2.2 MoDDP 和 MoDTP 复配体系摩擦学性能

图 2 示出了 2 种有机钼添加剂复配体系的抗磨减摩性能随着 MoDTP 含量变化的关系曲线,其中



(a) WSD vs. additive concentration of MoDTP



(b) Relationship between friction coefficient and time

Fig 2 Tribological properties of MoDDP and MoDTP complex additives

图 2 有机钼添加剂 MoDDP 与 MoDTP 复配体系的摩擦学性能

MoDDP 的浓度为 0.8%.可以看出,复配体系相应的摩擦系数和钢球磨斑直径同单一添加剂相应的摩擦系数和钢球磨斑直径相比较小,表明 MoDDP 同 MoDTP 添加剂具有协同抗磨减摩作用;当两者的浓

度比为 1:1 时,复配体系的摩擦学性能最佳,同 MoDTP 单剂相比,钢球磨斑直径和摩擦系数分别降低了 19.5%和 16.2%.我们推测其原因可能在于,当 2 种有机钼添加剂以最佳匹配浓度复合后,MoDDP

和 MoDTP 的分解产物更容易在磨损表面成膜,而复配添加剂可在金属表面形成摩擦学性能更优的钼-硫化物或混合物。

2.3 油溶性有机钼添加剂的摩擦化学作用机制

图 3 分别示出了载荷 392 N 下,液体石蜡及含 MoDTP 或复配添加剂的液体石蜡润滑下的钢球磨

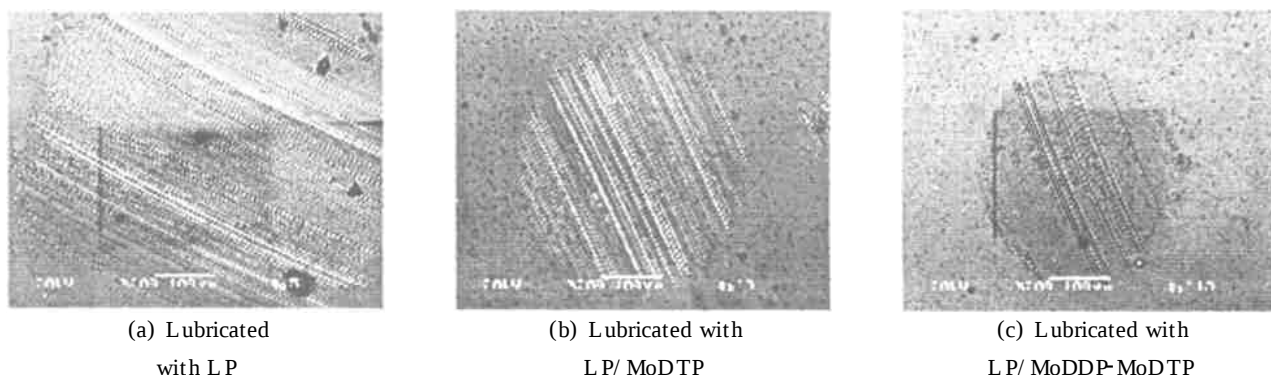


Fig 3 SEM morphologies of worn steel surfaces lubricated with LP (a), LP/MoDTP (b), and LP/MoDDP-MoDTP (c)

图 3 液体石蜡及含不同添加剂体系的液体石蜡润滑下的钢球磨斑形貌 SEM 照片

斑形貌 SEM 照片。可以看出,在边界润滑条件下,钢球磨斑表面主要呈现擦伤特征,这是由于摩擦副接触表面硬质微突体及磨屑的犁削作用所致。液体石蜡润滑下的磨斑较大,且存在大量较深沟槽[见图 3(a)],含有机钼添加剂的液体石蜡润滑下的磨斑表面比较

平整,磨痕和犁沟较浅[见图 3(b)],而含 MoDDP 和 MoDTP 复配添加剂的液体石蜡润滑下的磨斑尺寸最小且损伤程度最轻[见图 3(c)]。

图 4 示出了相应图 3(c) 所示的钢球磨斑表面元素组成的 EDAX 图谱。可以看出,添加剂中的活性元

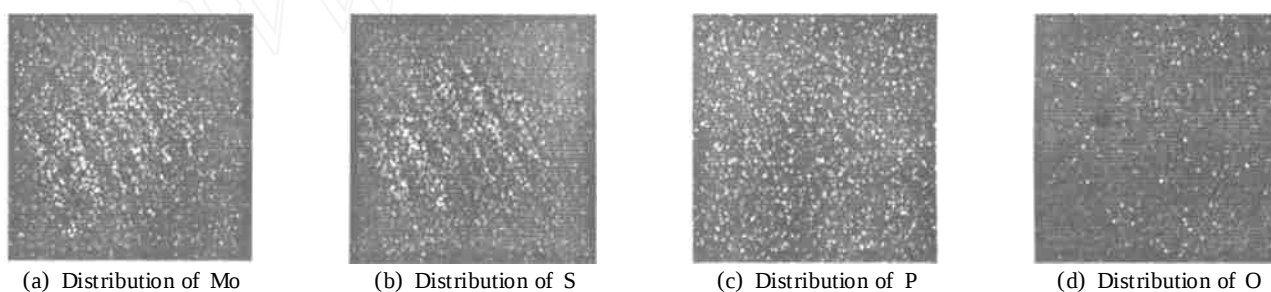


Fig 4 Element distribution on worn surfaces lubricated with LP/MoDDP-MoDTP

图 4 LP/MoDDP-MoDTP 润滑下的钢球磨斑表面元素面分布 EDAX 图谱

素 Mo、S 和 P 等在磨斑表面发生了富集。据此可以推测,添加剂在钢球磨损表面经由摩擦化学反应或化学吸附生成了含活性元素的化学反应膜或沉积膜,其中 Mo、S 元素的分布规律与磨痕方向一致,说明 Mo、S 元素通过化学反应成膜;而 P 元素在磨斑表面呈弥散分布,说明其以沉积方式成膜^[13]。

图 5 给出了含 MoDTP 及复配添加剂的液体石蜡润滑下的钢球磨斑表面主要元素的 XPS 图谱。可以看出,对应于 2 种润滑剂体系的钢球磨斑表面 XPS 分析结果相似,仅 S_{2p} 的 XPS 图谱存在一定差异,这说明有机钼单剂和有机钼复配体系的摩擦化学作用机制基本相同。LP/MoDTP 润滑下的钢球磨斑表面 S_{2p} 的 XPS 谱峰位于 168.6 eV 和 162.3 eV,分别对应于 SO_4^{2-} 和 S^{2-} ,LP/MoDDP-MoDTP 润滑下的钢

球磨斑表面 S_{2p} 的 XPS 谱峰位于 162.4 eV,对应于 S^{2-} ,表明复配添加剂中活性元素 S 的氧化受到了抑制。据此可以推测,复配添加剂的协同减摩抗磨作用同其活性元素 S 在钢球磨斑表面的化学状态密切相关,控制添加剂中活性元素 S 的氧化有利于发挥其减摩抗磨作用。 Mo_{3d} 的主谱峰位于 231.8 eV,归属于钼的 4 价化合物,但其峰形明显不对称,这表明钼元素以多种价态存在于钢球的磨损表面; P_{2p} 谱峰位于 133.2 eV,对应于磷酸盐; O_{1s} 谱峰位于 531.6 eV,对应于铁的氧化物。

根据上述 SEM 和 XPS 分析结果,我们可以推断油溶性有机钼添加剂在一定温度和载荷作用下发生了分解、化合,通过摩擦化学反应在金属表面生成由 FeS 、 MoS_2 及 MoO_2 等组成的反应膜及由 $FePO_4$ 、

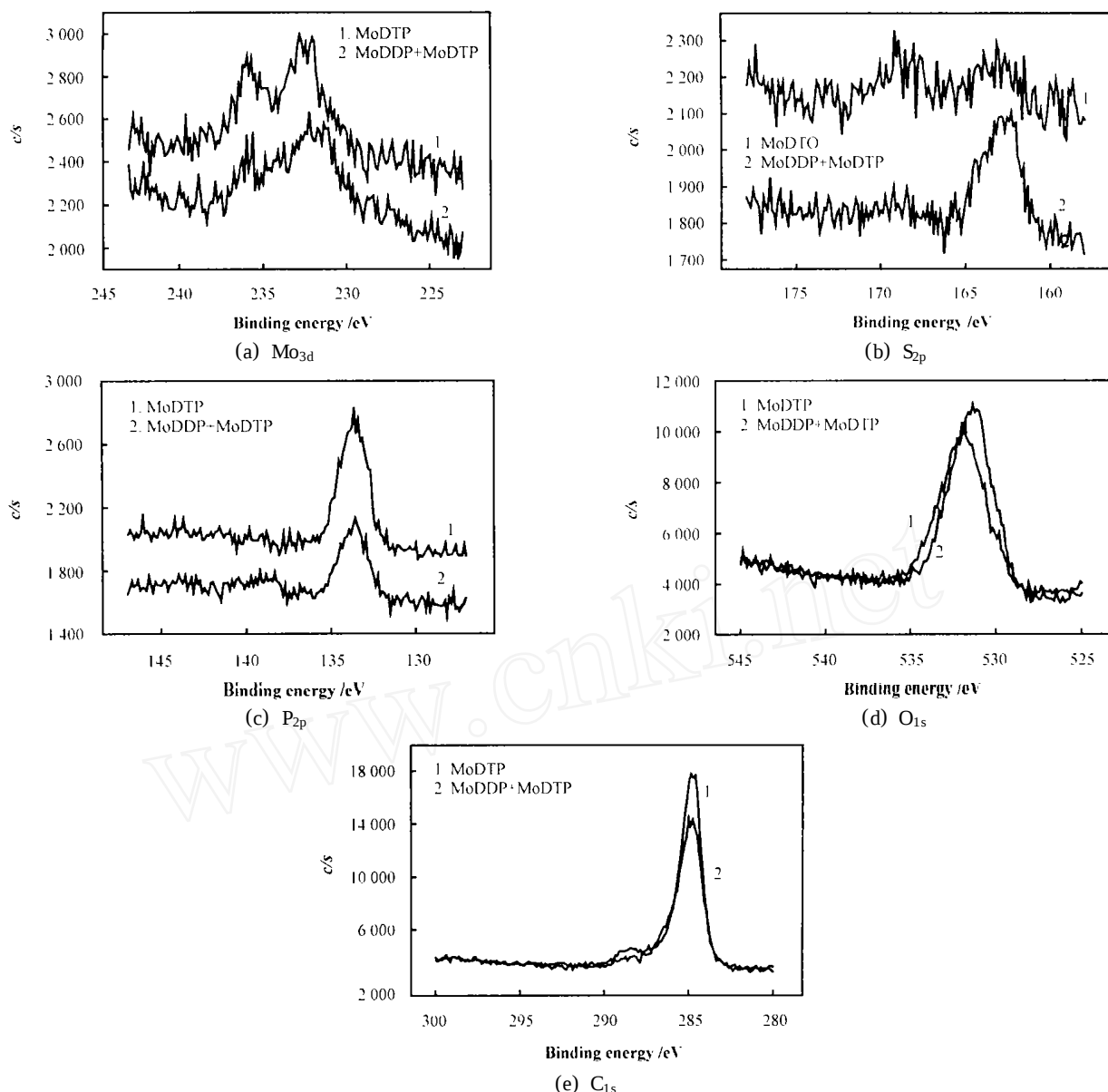


Fig 5 XPS spectra of some typical elements on worn surfaces lubricated with L P/ MoDTP-MoDDP and L P/ MoDTP

图 5 含 MoDTP-MoDDP 及 MoDTP 的液体石蜡润滑下钢球磨斑表面典型元素的 XPS 图谱

FeMo_2O_4 等组成的沉积膜^[14];其中含磷化合物沉积膜具有优良的抗磨作用,而具有层状结构的 FeS-MoS_2 反应膜可起固体润滑作用,从而达到抗磨、减摩和润滑的目的^[14].

添加剂复配体系的协同减摩抗磨作用同 S 元素的价态转变密切相关^[15],富含钼、硫的二价硫化物反应膜有利于改善钢-钢体系的摩擦磨损性能。

3 结论

a. 有机钼添加剂 MoDDP 和 MoDTP 均具有优异的摩擦学性能, MoDTP 的抗磨减摩性能优于 MoDDP.

b. 两种有机钼添加剂组成的复配体系具有协同抗磨减摩作用,当二者的浓度比为 1:1 时,复配体系的摩擦学性能最佳。

c. 有机钼添加剂在钢-钢摩擦副表面形成由 FeS 、 MoS_2 及 MoO_2 组成的化学反应膜以及由含磷化合物构成的沉积膜,从而有效地起到减摩抗磨作用;添加剂复配体系的协同减摩抗磨作用同其活性元素 S 在钢球磨损表面的化学状态密切相关。

参考文献:

- [1] Zhao M Q (赵麦群). Research on properties of lubricating oil containing MoS_2 powder (含二硫化钼润滑油的特性研究) [J]. Lubrication Engineering (润滑与密封), 2002, (4): 29-33.

- [2] Wen Q Z(文庆珍), Zhang B Z(张宝真), Yao S R(姚树人), *et al.* Study on the lubricating characteristics of organic compound containing S, P, Mo(含 S、P、Mo 有机化合物润滑性能的研究) [J]. *Lubrication Engineering(润滑与密封)*, 1998, (3): 28-29.
- [3] Yamamoto Yuji, Gondo Seigo. Organoamine and organo-phosphate molybdenum complexes as lubricant additives [J]. *Wear*, 1987, 120: 51-60.
- [4] 王汝霖. 润滑剂摩擦化学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1994.
- [5] Lin Y C(林宜超), Zhao P(赵平), Zhao F(赵飞). Study of lubricant characteristics of oil-soluble sulphurized oxymolybdenum dialkyldithiophosphate friction modifier(油溶性二烷基二硫代磷酸硫化氧钼摩擦改进剂润滑特性的研究) [J]. *Lubrication Engineering(润滑与密封)*, 1992, (2): 4-11.
- [6] Li Y M(李玉梅), Jin Z S(金芝珊), Huang C X(黄春祥), *et al.* The friction reducing and antiwear properties of two organic molybdenum compounds(两种有机钼化合物的减摩抗磨性能研究) [J]. *Tribology(摩擦学学报)*, 1992, 12(4): 353-361.
- [7] Zhang W Z(张文钲). Lubrication technique of molybdenum faced with 21th century(面向 21 世纪的钼润滑技术) [J]. *China Molybdenum Industry(中国钼业)*, 1998, 22(5): 10-13.
- [8] Ma Y J(马亚军), Li S H(李生华), Jin Y S(金元生), *et al.* Tribological compatibility of MoDTC-containing fully formulated engine oils with nitrided piston rings(含 MoDTC 全配方发动机油与渗氮活塞环的摩擦学配合性) [J]. *Tribology(摩擦学学报)*, 2002, 22(4Z): 409-412.
- [9] Zhang R J(张瑞军), Li S H(李生华), Jin Y S(金元生), *et al.* Effect of temperature on tribological performance of molybdenum dialkyldithiocarbamate(温度对二烷基二硫代甲酸钼摩擦学性能的影响) [J]. *Journal of Tsinghua University (Sci & Tech)(清华大学学报)*, 2001, 41(11): 80-83.
- [10] Zhang R J(张瑞军), Li S H(李生华), Jin Y S(金元生). Effect of MoDTC and MoDTP on the tribological behavior of cylinder liner-piston ring pair(MoDTC 和 MoDTP 对缸套/活塞环副摩擦学行为的影响) [J]. *Tribology(摩擦学学报)*, 2001, 21(3): 191-195.
- [11] Hu Z M(胡志孟), Liu Q R(刘麒荣). Study on tribochemistry of molybdenum sulphurized dicosanate and its synthesis(硫化廿二酸钼的合成及其摩擦化学研究) [J]. *China Molybdenum Industry(中国钼业)*, 1997, 21(4): 34-37.
- [12] Zhang R J(张瑞军), Li S H(李生华), Cui X H(崔小浩), *et al.* Effect of frictional pair material on tribological behavior of molybdenum dithiocarbamate as an additive(摩擦副材料对二烷基二硫代氨基甲酸钼添加剂摩擦学特性的影响) [J]. *Tribology(摩擦学学报)*, 2002, 22(9): 368-372.
- [13] Shi P J(史佩京), Xu B S(徐滨士), Ma S N(马世宁), *et al.* Tribological performance of organic Mo as oil additives(有机钼为润滑油抗磨减摩添加剂的摩擦学性能研究) [J]. *China Surface Engineering(中国表面工程)*, 2002, 15(2): 33-35.
- [14] Wen Q Z(文庆珍), Zhu J H(朱金华), Yao S R(姚树人), *et al.* Influence factors on the antiwear properties and load-carrying capacities of organo-molybdenum compounds(影响硫磷钼化合物极压抗磨性能的因素) [J]. *Lubrication Engineering(润滑与密封)*, 2003, (2): 43-44.
- [15] Shi P J(史佩京). Preparation on anti-friction and repairing lubricating additive and study on the engine bench tests(减摩修复添加剂的研制及发动机台架考核试验) [D]. Beijing(北京): The Academy of Armored Force Engineering(装甲兵工程学院), 2003.

Tribological Properties and Tribochemical Mechanisms of Oil-Soluble Organo-Molybdenum Additives

SHI Pei-jing¹, XU Bin-shi¹, MA Shi-ning¹, QIAO Yu-lin¹, LIU Wei-min², XIA Yan-qiu²

(1. Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China;

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

Abstract: A four-ball machine was performed to investigate the tribological performances of organo-Mo compounds (oxymolybdenum dithiophosphate and molybdenum dithiophosphate, coded as MoDDP and MoDTP, respectively) as additives in liquid paraffin. The synergetic friction-reducing and antiwear function of the two additives was also examined on the same test rig. The morphologies of the worn steel surfaces and the elemental distributions thereon under the lubrication of liquid paraffin and liquid paraffin containing different additives were observed and determined by means of scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry. The chemical states of some typical elements on the worn steel surface were analyzed on an X-ray photoelectron spectroscope. It was found that MoDDP and MoDTP as additives in liquid paraffin had good anti-wear and friction-reduction properties to the steel-on-steel system, which was attributed to the formation of a reaction film composed of MoS₂, FeS, and MoO₂, by way of the tribochemical reaction of the additives, and a deposited film composed of phos-

phate, on the worn steel surface. Moreover, the two additives had synergistic friction-reducing and antiwear effect, which was closely related to the chemical states of S on the worn steel surface.

Key words: oil-soluble organo-molybdenum compound; additive; friction-reduction and antiwear behavior; tribochemistry

Author: XU Bir-shi, male, born in 1931, Professor, member of Chinese Academy of Engineering, e-mail: choushi.1018@sina.com

www.cnki.net