

文章编号: 1005-0523(2010)06-0090-05

碱金属磺酸盐的摩擦学和抗氧化性能研究

熊丽萍¹, 何忠义^{1,2}, 王俊肖¹, 仇建伟², 伏喜胜²

(1. 华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013; 2. 中国石油兰州润滑油研究开发中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要:介绍了一种中碱值的磺酸盐修饰的双核碱金属碳酸盐作为润滑油添加剂的摩擦学性能, 利用旋转氧弹评价其与无灰抗氧剂的协同抗氧化性能, 结果表明: 产品不但有良好的摩擦学性能, 而且和无灰抗氧剂具有良好的抗氧化协同效应。

关 键 词:双核碱金属磺酸盐; 添加剂; 摩擦学性能; 抗氧化

中图分类号: TH117.1

文献标识码: A

纳米材料作为润滑油添加剂的研究越来越受到关注^[1-2], 其主要集中于纳米金属及其氧化物, 无机碳酸盐的纳米材料作为润滑油添加剂的研究不常见。

在上世纪 80 年代发现某些特殊结构的磺酸盐在金属加工油中有非常好的极压润滑性能^[3], 是因其在金属加工过程的摩擦条件下, 此类磺酸盐可促使其胶溶的无机碳酸盐与金属表面的氧化铁反应生成多种金属氧化物及铁酸盐, 同时磺酸部分也参与反应形成硫化铁或硫酸亚铁。这种氧化物与硫化物的膜阻止了金属基体的直接接触, 从而起到了极压润滑作用。

随着现代工业的发展, 润滑油的使用工况越来越苛刻, 以前的润滑油难于应对机械高速运转时产生的高温等工作环境。如何提高润滑油的抗氧化性能是该领域研究的重点, 当前主要包括两方面的内容: 其一是研究新型高效抗氧剂^[4]; 其二, 在芳胺抗氧剂中加入油溶性碱金属盐化合物^[5], 能提高其高温热氧化安定性。这些碱金属盐主要集中于酮类碱金属盐和冠醚类盐中, 但是一般的碱金属盐没有抗磨性能。

为了研究应用于极压抗磨功能的碱金属磺酸盐修饰的碳酸盐的摩擦学性能, 以及其和无灰抗氧剂的抗氧化协同方面的性能, 本文以烷基苯磺酸为原料得到中碱值的碱金属磺酸盐修饰的双核碳酸盐, 并且利用四球机评价其在加氢油中的摩擦学性能, 对磨损表面进行了 XPS 和 SEM 分析来探讨其摩擦学机理, 利用旋转氧弹评价其抗氧化性能。

1 添加剂合成与分析方法

1.1 添加剂合成

将带有搅拌器、温度计、冷凝脱水器的四口烧瓶安装好, 投入一定量的 KOH 和 NaOH 按照质量比为 1:1 溶解的甲醇溶液, 加入促进剂, 搅拌均匀加入烷基苯磺酸(工业品, 酸值是 61.5, S% 含量是 3.78%, 分子量是 738), 基础油 SN150, 升温进行中和反应后, 通入二氧化碳气体, 进行碱度化反应, 反应结束后, 升温除去水和促进剂, 加溶剂稀释, 冷却后离心, 上层清液减压蒸馏蒸除溶剂得较粘稠的亮红色流体磺酸钠钾 SPSU。测其 S% = 2.30, Na% = 2.86, TBN = 108 mgKOH/g, 制备样品在红外图谱中 882 cm⁻¹ 和 889 cm⁻¹ 处有结晶型碳酸盐的吸收峰。

收稿日期: 2010-08-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(21063007); 江西省科技支撑计划项目(2009BGB00600); 江西省教育厅项目(GJJ10442)

作者简介: 熊丽萍(1971—), 女, 副教授, 研究方向为摩擦化学。

1.2 分析方法

- (1) 石油产品总碱值测定法:SH/T0251。
- (2) 冷冻蚀刻电镜(FEM)观测法^[6]:将冷冻割断器和样品冷冻到液氮温度(−196 ℃),置入真空喷镀仪内,抽真空。当残压达到 0.004 Pa,温度为−150 ℃时,断裂样品。将样品台升温至−90 ℃,保持 10 min,进行蚀刻。然后喷铂复型,喷碳成膜。取出样品,用二甲苯洗净,铜网捞膜,于电镜下观察。
- (3) 旋转氧弹试验法(SH/T0193-92):采用 STANHOPE-SETA 公司生产的旋转氧弹仪。
- (4) 摩擦磨损试验:将添加剂按照不同浓度分散在基础油中,用超声波超声 30 min 使分散均匀。采用济南试验机厂生产的 MRS-10A 型摩擦磨损试验机考察基础油及含添加剂的基础油的减摩、抗磨性能。试验条件为转速 1 450 r·min^{−1}、室温、试验时间 30 min。按照 GB3142−82(同 ASTM D2783)测定它们的最大无卡咬载荷(P_B 值),室温、试验时间为 10 s,所用钢球为上海轴承厂生产的二级 GCr15 标准钢球(AISI-52100),其直径为 12.7 mm,硬度为 59~61 HRC。
- (5) 钢球磨损表面分析:摩擦磨损试验结束后,将上试球在石油醚中超声清洗 2 次共 30 min,用于表面分析。用 PHI-5702 型多功能 X-射线光电子能谱仪(XPS)对磨损钢球表面进行分析,XPS 分析采用 Mg-K α 线通过能量 29.3 eV,用 C1s 的电子结合能 284.6 eV 作内标。用 HITACHI 公司的 X-650 型扫描电子显微镜(SEM)分析 392N 载荷下四球长磨试验下钢球磨损表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 产品的电镜形貌

合成的磺酸碱金属钠的冷冻蚀刻电镜形貌如图 1 所示,从放大 10 万倍电镜图像看,产品中胶体粒子呈现球形,为结晶型碳酸盐,其粒度范围在 10~40 nm,估计其重均粒度在 25 nm 左右。采用美国布鲁克海文仪器公司生产的 Zetaplus/90plus 型的 Zeta 电位及激光粒度分析仪对粒度进行分析,结果如图 2 所示。可以得知,合成的超碱值磺酸盐 SPSU 的平均粒径为 15 nm 左右。

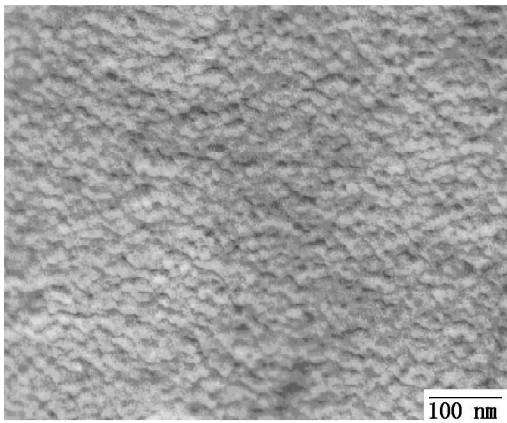


图 1 产品的电镜观测结果

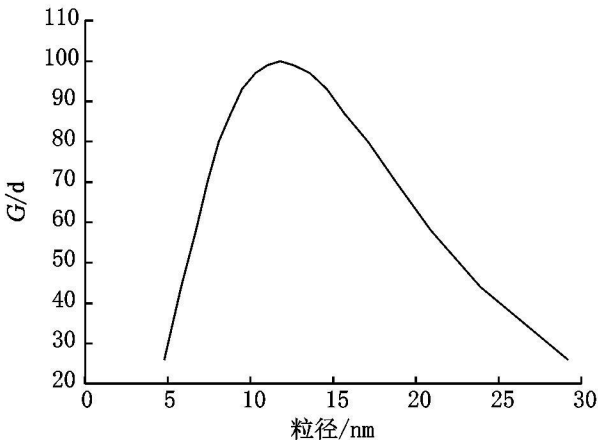


图 2 化合物 SPSU 的粒度

2.2 摩擦学性能

室温下,基础油和添加不同质量分数的添加剂时的基础油的最大无卡咬负荷(P_B 值)的结果见图 3。基础油和添加 2.0 wt %质量分数的添加剂时的基础油的随载荷变化时磨斑直径的变化如图 4 所示,随载荷变化时摩擦系数的变化如图 5 所示。

结果显示在基础油 5 Cst 中加入该磺酸盐使基础油的 P_B 值提高,随着添加剂浓度的增加,其极压性能增加,添加剂浓度在 2.0 wt %时,其能够提高基础油极压值的 25%。从图 5 可以看出:随着载荷的增加,摩擦系数总体上呈现下降的趋势,添加剂加油一定的减摩效果。从图 6 可以看出:随着载荷的增加,磨斑直径增加,在相同条件下,多金属盐的磨斑直径小于基础油的磨斑直径,多金属盐具有一定的抗磨性能,在高

负荷下的抗磨效果好于低负荷的抗磨效果。

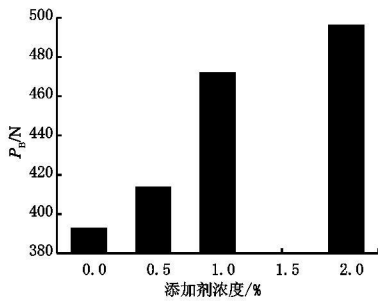


图3 润滑油添加剂的极压性能

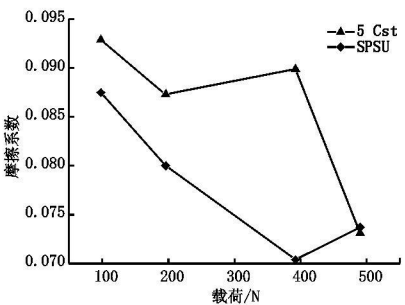


图4 摩擦系数与载荷之间的关系图

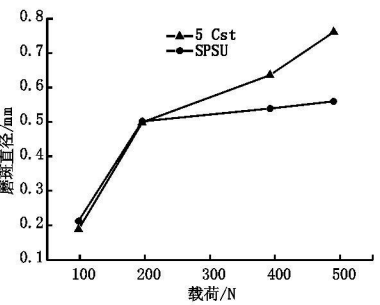


图5 磨斑直径和载荷的关系图

2.3 抗氧化性能

为了进一步研究合成添加剂的抗氧化性能,采用旋转氧弹方法评价其在基础油中的抗氧化性能。采用合成的碱金属磺酸盐与无灰抗氧剂 L57(P,P'-二丁基二苯胺,本课题组合成,红棕色透明液体,闪点 174 ℃,N%=4.97%,酸值 0.06 mgKOH/g)的复配,旋转氧弹的结果如表 1 所示。

表 1 合成的磺酸盐和无灰抗氧剂 T531 的旋转氧弹的测试结果

序号	组成	旋转氧弹/min
1	5 Cst	21
2	0.025 wt % L57/5 Cst	23
3	0.25 wt % L57/5 Cst	136
4	0.25 wt % SPSU+0.025 wt % L57/5 Cst	145

表 1 的结果可以看出:碱金属磺酸盐和胺型抗氧剂 L57 在抗氧化性能方面具有协合作用。

2.4 钢球磨损表面分析

为了更好地揭示添加剂在摩擦过程中的作用,对磨斑表面进行了 SEM 分析,图 6 是载荷为 392 N,含 1.0 wt %添加剂的基础油和基础油润滑体系下钢球磨损表面的形貌图。从图中可以得出,只含基础油润滑下的钢球表面有很深的犁沟,产生犁沟磨损的原因是发生了磨粒磨损^[7],而含添加剂 SPSU 的基础油润滑下的钢球表面比基础油润滑下的钢球表面要平滑很多,表明添加剂可以提高基础油的摩擦学性能。

为了进一步揭示磺酸盐在基础油中的润滑作用机理,对 392 N 载荷下含 2.0 wt %添加剂的基础油润滑下的上球表面进行了 XPS 分析,SPSU 的结果如图 7 所示。

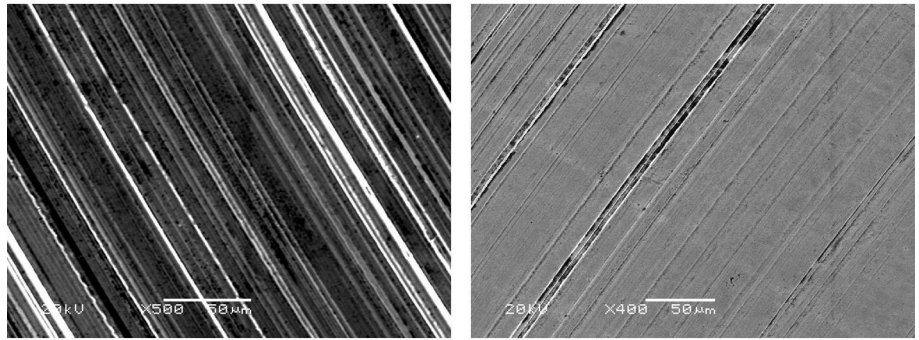


图6 5 Cst(左)和 1.0 wt% SPSU(右)的摩擦表面的 SEM 照片

其中位于 285.4 eV 处的 C_{1s}分别归属为污染碳及基础油中的 C—H 和 COO—,表明基础油在金属表面发生了吸附;Fe_{2p}的结合能为 710.8 eV,对应铁的氧化物。S_{2p}的结合能^[8]大约是 168.9 eV,对应于 FeSO₄,说明 S 元素以硫酸亚铁的形式吸附在钢球表面。位于 530.0 eV 和 532.2 eV 的 O_{1s}对应于铁酸盐和氧化铁。位于 1071.50 eV 的 Na_{1s}峰是 Na₂CO₃的峰,说明添加剂分子中的碳酸盐从分子中脱离出来附着在金属

表面,而附着的碳酸盐一部分会进一步和金属表面发生反应形成氧化物^[9], 1073. 40 eV 处的 Na_{1s}峰是 NaFeO₂的峰。从 XPS 谱图可以得知,合成的磺酸盐的摩擦学机理是添加剂在摩擦过程中首先吸附在金属表面,与润滑油发生一个竞争吸附,添加剂在摩擦过程中与钢球表面发生摩擦化学反应,部分磺酸盐分解后的磺酸与金属表面发生反应形成亚硫酸盐,而释放出来的无机碳酸钠、碳酸钾和金属表面的氧化铁和新生代金属铁反应生成氧化钠、氧化钾和铁酸钠、铁酸钾,反应方程式如下所示(其中 M 是 Na、K)。

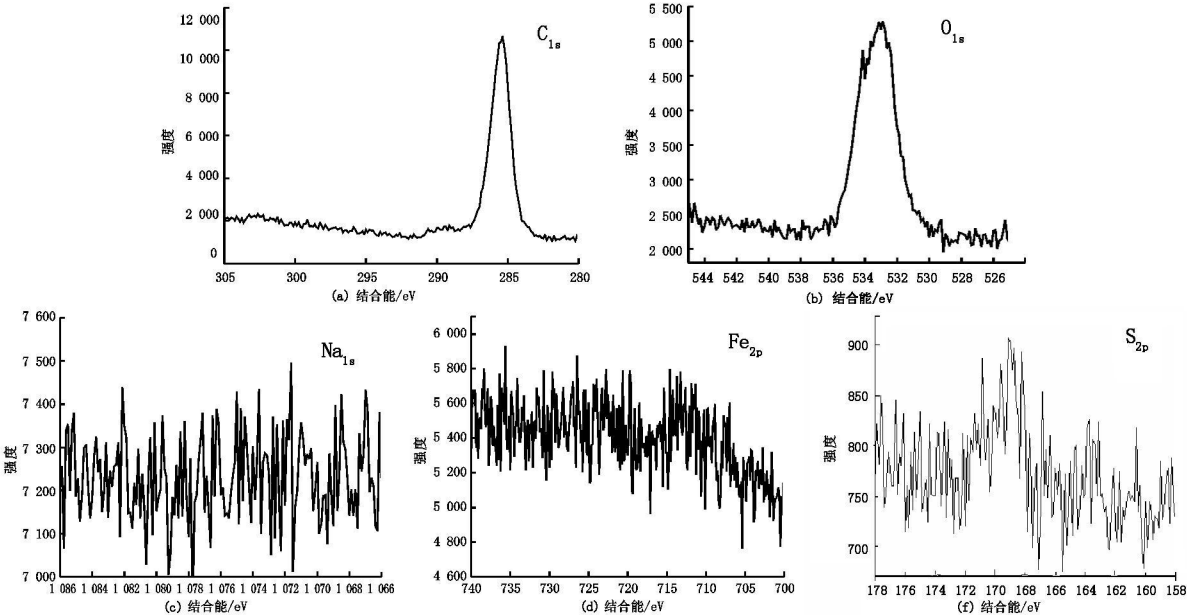
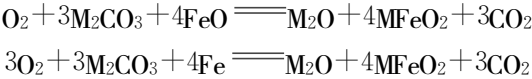


图 7 SPSU 各种特征元素的 XPS 图谱

这层无机盐膜具有较高的硬度而使摩擦表面具有较高的承载能力。在整个润滑过程中,由于添加剂分子在钢球磨损表面形成了含有碳酸盐、硫酸亚铁和氧化钠、氧化钾及它们的铁酸盐等摩擦化学反应产物组成的混合边界润滑膜,这种混和边界润滑膜的形成提高了基础油的摩擦学性能。

总之,磺酸盐作为惰性极压剂可以减小摩擦,防止熔结,还可以中和酸性污染物,对金属不产生腐蚀,同时不造成环境污染,是一种具有发展前景的极压抗磨剂。

3 结论

- 通过上面的讨论,可以得出以下结论:
- (1) 合成的碱金属磺酸盐可以改善基础油的极压性能,随着载荷的增加,磨斑直径增加,双金属盐具有一定的抗磨性能,在不同的载荷下,其磨斑直径小于相同条件下基础油的磨斑直径。减摩性能随着载荷的增加而增加,但是减摩性能在高负荷下不明显。
 - (2) 合成的碱金属磺酸盐在摩擦过程中与钢球表面发生摩擦化学反应,其中 O 和 S 元素分别生成氧化物和硫酸亚铁等无机盐。碱金属以碳酸盐和氧化物的形式存在于表面,润滑过程中在钢球磨损表面形成了由基础油和添加剂摩擦化学反应产物组成的混合边界润滑膜,这种混和边界润滑膜的形成提高了基础油的摩擦学性能。
 - (3) 添加剂本身的氧化安定性不佳,但是与胺型抗氧剂 L57 复配后,能提高基础油的氧化安定性。

参考文献:

- [1] 陈爽, 杨军. 粒径对油溶性 Cu 纳米颗粒抗磨性能的影响[J]. 润滑与密封, 2010, 35(1): 75-77.
- [2] 沃恒洲, 魏泽峰, 刘淑丽, 等. 纳米润滑添加剂的摩擦学特性[J]. 合成润滑材料, 2010, 37(1): 22-25.
- [3] 张二水. 高碱磺酸盐型极压剂的性能及应用[J]. 润滑油, 2001, 16(5): 40-45.
- [4] 王辉. 烷基吩噻嗪的合成及在润滑油中抗氧化性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [5] 薛艳, 姚俊兵. 有机碱金属盐抗氧协和剂在合成润滑油中的应用[J]. 润滑油, 2005, 20(1): 30-33.
- [6] 姚文钊, 付兴国, 刘雨花, 等. 中碱值烷基水杨酸钙的新型制备技术及产品性能研究[J]. 润滑油, 2008, 23(6): 46-51.
- [7] 何忠义, 熊丽萍, 徐欢, 等. 一种双杂环衍生物的摩擦学性能研究[J]. 润滑油与燃料, 2010, 20(213): 22-25.
- [8] WAGNER C D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Perkin-Elmer: Physical Electronic Division, MI, 1979.
- [9] HONG H, RIGA A T, CAHOON J M, VINCI J N. Evaluation of overbased sulfonates as extreme-pressure additives in metalworking fluids[J]. Lubrication Engineering, 1993, 49(1): 19-24.

On Tribological and Oxidation Properties of Alkali Metal Sulfonate-modified Nano Carbonate

Xiong Liping¹, Wang Junxiao¹, He Zhongyi^{1,2}, Qiu Jianwei², Fu Xisheng²

(1. School of Basic Sciences, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. PetroChina Lanzhou Lubricating Oil Research and Developing Institute, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The tribological properties of a middle base value sulfonate-modified double-nucleus nano carbonate alkali metal as lubricating oil additive are introduced in this paper, and its antioxidant collaboration property with ashless antioxidant is evaluated by using Rotary Bomb Oxidation Test (RBOT). The results show that the product possesses good tribological properties, and a good synergistic antioxidation effect with ashless antioxidant.

Key words: alkali metal sulfonate; nano carbonate; tribological property; antioxidant

(责任编辑 刘棉玲)

(上接第 51 页)

Design of MVBC Frame Transceiver Based on FPGA

Ding Qingfeng, Zhu Qixin, Xing Qirong, Wei Yaonan

(School of Electrical and Electronic Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: This paper introduces the MVB bus communication mechanisms and characteristics. On this basis, the algorithm of the MVBC frame transceiver core functions, such as Manchester encoding and decoding (CODEC), CRC checking and so on, has been described by the VHDL language; transmitter module and receiver module has been designed. Finally, the receiving and transmission of MVB Master Frame and Slave Frame has been realized on FPGA.

Key words: MVBC; FPGA; CRC; Manchester encoding and decoding

(责任编辑 刘棉玲)